

SÉRIE A, N° 303

N° D'ORDRE

958.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. P. LEMOULT,

Ancien Élève de l'École Normale supérieure,
Agréé des Sciences physiques.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA POLYMÉRISATION DE QUELQUES
COMPOSÉS CYANIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 juin 1898, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

BOUTY, *{ Examineurs.*

DITTE,

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1898

SÉRIE A, N° 303

N° D'ORDRE

938.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. P. LEMOULT,

Ancien Élève de l'École Normale supérieure,
Agréé des Sciences physiques.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA POLYMÉRISATION DE QUELQUES
COMPOSÉS CYANIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 juin 1898, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*
BOUTY, *} Examinateurs.*
DITTE,



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1898

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur...	Géométrie supér.
Professeur honoraire..	HERMITE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supér.
Professeurs.....	POINCARÉ.....	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie phys.
	KOENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie phys.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
Professeurs adjoints..	PELLAT.....	Physique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astro- nomie.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A

MONSIEUR BERTHELOT,

SÉNATEUR,

SECRÉTAIRE PERPÉTUEL DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

A

MA CHÈRE FEMME.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR

LA POLYMÉRISATION

DE

QUELQUES COMPOSÉS CYANIQUES.

INTRODUCTION.

Les combinaisons cyanogénées présentent des cas très nombreux de polymérisation : à tous les composés cyaniques correspondent un ou plusieurs polymères résultant de la condensation en une seule de plusieurs des molécules primitives. Ces condensations ont lieu sans élimination d'aucun élément ; il ne se produit parmi les atomes constitutants que des modifications de voisinage, ou des changements de la valeur atomique, qui s'accompagnent fréquemment d'une altération plus ou moins profonde, et parfois complète, de la fonction chimique.

Dans la plupart des cas, la polymérisation est spontanée, et la cause déterminante nous échappe complètement ; dans d'autres cas, au contraire, si le mécanisme nous en reste inconnu, on sait au moins quels agents sont capables de la provoquer. Dans d'autres cas, enfin, on ne connaît aucun moyen de la provoquer, et la polymérisation n'a jamais lieu.

Il n'y a non plus aucune relation fixe entre le poids moléculaire des corps générateurs et le poids moléculaire de ceux qu'engendre la polymérisation spontanée : dans certains cas, les composés cyaniques franchissent d'un seul coup tout l'intervalle des polymérisations connues, on obtient le terme extrême; par exemple, l'acide cyanique liquide se transformant en cyamélide, sans jamais donner l'acide cyanurique qu'on n'obtient que par voies détournées. Dans d'autres cas, au contraire, l'acheminement vers le terme extrême se fait par étapes, et l'on connaît les intermédiaires possibles dont on peut, à son gré, provoquer la formation : c'est le cas du cyanamide se transformant, dans des conditions bien connues, et à volonté, en dicyandiamide ou en mélamine.

Mais, si grande que soit la diversité des causes provocatrices, de la marche et des produits de la polymérisation des composés cyaniques, un fait général domine toute cette série. *A chaque combinaison cyanique correspond, indépendamment des autres produits plus ou moins condensés, une combinaison polymère à formule triple, le composé cyanurique.* Cette constance m'a frappé et il m'a paru intéressant d'étudier ce fait au point de vue des énergies mises en jeu dans ces transformations. Cette étude se réduisait, en dernière analyse, à mesurer la chaleur de formation des composés cyanique et cyanurique, deux à deux correspondants, et à faire la différence des nombres ainsi obtenus.

C'est l'idée directrice qui m'a guidé dans tout ce travail : pour la mettre à exécution, j'ai dû entreprendre l'étude thermochimique des composés cyanuriques, qui n'avait pas été abordée, et compléter en quelques points celle des composés cyaniques.

Je divise en deux Parties l'exposé de mon Travail : la première contient les résultats directs de mes expériences, et les conclusions les plus immédiates qui en résultent.

Les corps correspondants, composés cyanique et cyanurique, y sont étudiés ensemble, et j'indique les faits qui m'ont paru de nature à compléter leur histoire ou à mettre en relief les points communs ou les divergences qu'ils peuvent présenter avec des composés de fonction chimique analogue, mais pris dans des séries différentes. Les combinaisons que j'ai étudiées comprennent les représentants des principales fonctions chimiques, soit dans la série des composés normaux, soit dans celle des composés isocyaniques.

Voici le plan de cette première Partie :

I. Chlorures cyanique et cyanurique.

II. Éthers isocyaniques et isocyanuriques.

III. Acides cyanique et cyanurique ; leurs sels minéraux. Cyamélide.

IV. Cyanamide. Dicyandiamide. Cyanuramide.

V. Nitriles et leurs polymères.

Dans la seconde Partie, je groupe les résultats établis précédemment et j'en tire les conclusions plus particulièrement relatives à l'idée qui m'a servi de point de départ.

La série du cyanogène comporte une suite beaucoup plus vaste de recherches thermochimiques ; elle présente, en effet, à côté des cas de polymérie, de nombreux cas d'isomérisie ; et il serait certainement intéressant de comparer deux à deux les composés normaux et les composés iso, ainsi que leurs polymères. Malgré l'intérêt évident qui s'attache à une étude ainsi conçue, j'ai dû, au moins pour le moment, abandonner partiellement ce projet, autant pour maintenir mon étude dans son cadre primitif, que pour éviter la manipulation non interrompue de composés dont quelques-uns, très vénéneux, m'ont souvent incommodé. Le travail, ainsi limité, était encore très étendu et, dans certains cas, j'ai laissé de côté l'étude des composés mal connus au point de vue de leur condensation,

pour m'attacher aux corps dont le poids moléculaire est établi avec certitude. J'ai eu en mains certains corps intermédiaires qui accompagnent dans leur formation ceux que j'avais particulièrement en vue, et j'en ai profité pour en faire l'étude; ils ont fait ou feront l'objet de publications spéciales.

J'aurai l'occasion, dans cet exposé, de développer, relativement aux formules de constitution, quelques considérations tirées de la mesure des chaleurs de combustion ou de formation. Le fait n'est pas nouveau, mais je m'empresse de faire à ce sujet une remarque. On établit le plus souvent les formules de constitution par des considérations d'ordre purement chimique; malgré les précautions que l'on emploie dans les opérations et la sélection très minutieuse des procédés d'intervention, il se produit souvent des migrations inattendues d'atomes ou de groupes d'atomes, ou bien encore des phénomènes de « bascule intramoléculaire » qui introduisent une certaine indécision dans les conclusions. On peut donc dire que la douceur voulue des réactions n'est pas toujours une garantie absolue de l'exactitude des conclusions; en fait, nombre de formules de constitution restent discutées. En Thermochimie, au contraire, la méthode de la bombe calorimétrique saisit un corps dans son état actuel et, par des transformations instantanées et indiscutables, donne sa chaleur de formation. Il en résulte que la brutalité de la méthode procure une garantie certaine du nombre trouvé et des conclusions qu'on en peut déduire. Cette méthode est donc tout à fait propre à trancher les différends relatifs aux formules de constitution, en y apportant un argument d'une précision indiscutable.

J'ai fait un usage constant de la bombe calorimétrique; cet appareil est trop connu pour que j'insiste sur son maniement et sur la précision de la méthode; j'indiquerai seulement, aux endroits voulus, les précautions particu-

lières que j'ai dû employer. Aussi souvent que j'ai pu, j'ai établi les nombres cherchés par des méthodes directes, et je suis toujours arrivé à des contrôles très exacts. J'ai puisé mes renseignements thermochimiques dans l'Ouvrage de M. Berthelot : *Thermochimie. Données et lois numériques.*

J'y renvoie une fois pour toutes le lecteur.

Pour les autres renseignements, j'indiquerai la Bibliographie.

Ce Travail a été fait au Collège de France, au laboratoire de M. Berthelot. Ce maître illustre a bien voulu m'aider de ses conseils et de son exemple; qu'il me permette, en lui dédiant ce Travail, de lui renouveler l'expression de ma vive reconnaissance et de ma respectueuse admiration.

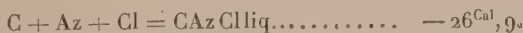
PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

CHLORURE CYANIQUE ET CHLORURE CYANURIQUE.

ACTION DES ALCALIS. — CHLOROCYANAMIDE.

Le chlorure cyanique a été étudié par M. Berthelot : ce corps est transformé, par l'action de la potasse, en isocyanate et en chlorure, puis par l'acide chlorhydrique, en acide carbonique dissous et sel ammoniac; le résultat est le suivant :



La même méthode s'applique, comme je le montrerai tout à l'heure, au chlorure cyanurique; mais elle présente quelques incertitudes, et j'ai cru devoir mesurer la chaleur de formation du composé en question au moyen de la

bombe calorimétrique. J'ai préparé le chlorure cyanurique en faisant arriver un courant de Cl sec dans une solution chloroformique fortement refroidie d'acide cyanhydrique anhydre jusqu'à ce qu'il commence à se déposer des cristaux. La liqueur contient alors du chlorure cyanique en grande abondance : l'addition de quelques gouttes d'eau y provoque en effet un vif dégagement de CO^2 et la précipitation de sel ammoniac. Après quelques jours de repos, on élimine le dissolvant : il reste une masse cireuse ne réagissant plus sur l'eau ; le chlorure cyanique s'est entièrement polymérisé. Le produit ainsi obtenu est donc bien le résultat de la polymérisation de CAzCl , provoquée sans doute par un excès de chlore ; j'ai pu constater en effet que le composé cyanique pur ne se polymérise pas spontanément, en le conservant pendant plus de deux ans en tube scellé abandonné à la température ordinaire.

Le chlorure cyanurique, obtenu comme je viens de le dire, est loin d'être pur ; il faut le sublimer, souvent à 2 ou 3 reprises, pour avoir un produit satisfaisant. Le dosage du Cl par la chaux sodée réussit assez mal ; si lentement que soit conduite l'opération, une portion du produit s'échappe inaltérée, et la teneur trouvée est toujours trop faible. La méthode de Carius donne, au contraire, de très bons résultats :

	Ag Cl.	Cl pour 100.
0,2292 donne....	0,5325	57,49
0,2938 »	0,6790	57,51

La chaux sodée donnait seulement : 56,78 et 56,83 pour 100. Théorie : 57,72.

La détermination de la chaleur de combustion du $\text{Cy}^3 \text{Cl}^3$ a été assez laborieuse. Sept combustions, effectuées en présence de camphre et d'une solution d'acide arsénieux, m'ont donné des résultats très peu concordants ; la moyenne était 1601^{Cal} ,4 par gramme et les nombres extrêmes 1709 et 1459 ; il était impossible d'accepter ces déterminations

dont la moyenne n'avait aucune signification précise. Je ne pouvais attribuer ces écarts à la méthode, qui a été éprouvée sur des corps notablement plus riches en Cl et plus difficiles à brûler; j'ai donc mis tous mes soins à purifier à nouveau le chlorure cyanurique et à le conserver pur. Une nouvelle sublimation, conduite très lentement, m'a donné ce corps sous forme de magnifiques lamelles barbelées de 3^{cm} à 4^{cm} de longueur. Voici les analyses de cet échantillon :

0,7114 m'a donné	0,0096 d'eau
» »	0,5102 de CO ² .
0,1471 »	0,3454 de Ag Cl (Carius).

soit en centièmes :

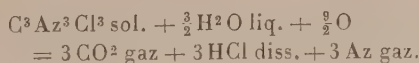
	Calculé.	Trouvé.
C.	19,51	19,56
H.	0,00	0,16
Cl.....	57,72	57,69

Ce nouvel échantillon m'a permis de déterminer avec précision le nombre cherché.

Voici le détail des expériences qui m'ont conduit à ce résultat :

Poids de Cy ³ Cl ³ .	Camphre.	Chaleur de combustion de 1 ^{er} .
		Cal
0,7351	0,7424	1580,49
0,6014	0,6986	1605,46
0,7449	0,6120	1589,9
	Moyenne	1591,9

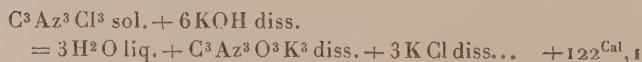
soit 29^{Cal},7 par molécule; ce nombre mesurant la réaction suivante :



On en déduit :

	Volume constant.	Pression constante.
	^{Cal}	^{Cal}
Chaleur de combustion moléculaire...	293,7	292,4
Chaleur de formation moléculaire...	3,9	5,2

Ce dernier nombre, $5^{\text{Cal}}, 2$ a été déterminé d'une autre façon, en mettant à profit l'action décomposante des alcalis sur le chlorure cyanurique. Les alcalis étendus (1 mol. = 2^{lit}) ne décomposent que lentement le chlorure solide de cyanogène ; c'est seulement au bout de plusieurs heures que la transformation en cyanurate trialcalin et en chlorure est effectuée. Avec un alcali plus concentré la réaction est plus rapide, et comme elle est intégrale, on peut l'effectuer dans un calorimètre et la soumettre à des mesures précises. L'expérience dure néanmoins encore une demi-heure et la correction à faire, évaluée par l'observation simultanée d'une liqueur identique voisine, atteint environ $\frac{1}{10}$ de la quantité mesurée. Par exemple, en dissolvant $0^{\text{gr}}, 4702$ de $\text{C}^3\text{Az}^3\text{Cl}^3$ pulvérisé et tamisé dans 500^{cc} de potasse ($\text{KOH} = 0^{\text{lit}}, 5$), on a une élévation de température de $0^{\circ}, 677$: la correction est de $0^{\circ}, 063$ à retrancher. La masse en eau était $507^{\text{gr}}, 3$, et l'on est conduit dès lors à la réaction suivante :



On en déduit, en se basant sur les données connues et sur celles que j'établirai ultérieurement, relativement aux cyanurates,



Ce nombre coïncide remarquablement avec celui que l'on déduit de la chaleur de combustion ; on trouverait là, si le besoin en était, une éclatante preuve de l'exactitude

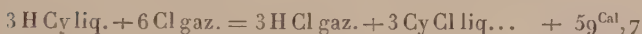
des méthodes et de la rigueur des déductions en usage dans la Thermochimie.

Signalons, avant de passer à l'action de l'ammoniaque, quelques conclusions importantes des nombres précédents.

1° Nous pouvons, en effet, établir l'équation complète de la réaction qui engendre le chlorure cyanurique et constater qu'elle est fortement exothermique, beaucoup plus que ne l'est la réaction correspondante donnant naissance au chlorure cyanique; on a, en effet,

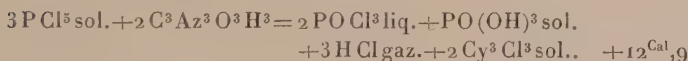


et



Ceci rend compte des particularités observées : formation, puis disparition de Cy Cl qui passe à l'état de $\text{Cy}^3 \text{Cl}^3$.

2° On a pu également obtenir le chlorure solide par la méthode générale de l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide cyanurique (1); on a, en effet,



3° Comparons la chaleur de formation de l'acide cyanurique (2) $166^{\text{Cal}}, 4$ à celle du chlorure solide $+5^{\text{Cal}}, 2$; la différence $161^{\text{Cal}}, 2$ mesure le phénomène de la substitution de 3 OH à 3 Cl , soit pour chacune d'elles $+53^{\text{Cal}}, 7$; c'est le même nombre que pour le chlorure et l'acide phosphorique PO Cl^3 et PO (OH)^3 : $54^{\text{Cal}}, 4$.

4° Mais ceci n'est qu'un cas particulier d'une remarque plus générale. Calculons la réaction



(1) BEILSTEIN, *Annales de Liebig*, t. CXVI, p. 357.

(2) Voir le Tableau à la fin de ce travail.

nous la trouvons exothermique par $+20^{\text{Cal}}$,¹ soit 6^{Cal} ,⁷ pour chaque fonction acide. Or cette même réaction appliquée aux chlorures d'acides, se changeant en acides, dégage environ 6^{Cal} pour chaque fonction acide. Le chlorure et l'acide cyanuriques ne s'écartent pas de cette règle.

On peut alors l'appliquer avec quelque vraisemblance aux chlorure et acide cyaniques, et ceci conduit à établir la chaleur de formation de l'acide cyanique liquide à partir de ses éléments. Ces considérations conduisent à la réaction suivante



J'aurai encore l'occasion, dans la suite, d'établir, par des considérations toutes différentes, la chaleur de formation de l'acide cyanique liquide.

Action de l'ammoniaque sur Cy^3Cl^3 . — Chlorocyanamide.

L'action de l'ammoniaque est différente de celle des alcalis fixes ; au lieu de déterminer la formation de chlorure et de cyanurate ammoniacaux, elle donne un composé intermédiaire entre le chlorure et l'amide, terme final de la réaction.

Lorsqu'on laisse digérer à froid du Cy^3Cl^3 avec une solution ammoniacale, il finit par disparaître ; une poudre blanche extrêmement peu soluble dans l'eau se dépose : c'est le cyanuramide monochloré ou chlorocyanamide de Liebig⁽¹⁾ $\text{C}^3\text{Az}^3(\text{AzH}^2)^2\text{Cl}$. J'avais espéré mettre à profit cette réaction en mesurant sa valeur thermique ; cela m'eût permis, en supposant connue la chaleur de formation du cyanuramide monochloré, de déduire la chaleur de formation de Cy^3Cl^3 , ou inversement, et, en tous cas,

(¹) LIEBIG, *Annales de Liebig*, t. X, p. 43.

de contrôler l'une par l'autre trois déterminations différentes. J'ai dû y renoncer, car la réaction qui dure très longtemps (une heure pour $0^{\text{gr}},4$ de Cy^3Cl^3 dans 500^{cc} $\text{AzH}^3 = 2^{\text{lit}}$) échappe à toute mesure précise et ne conduit pas à un état final bien déterminé. On trouve dans la liqueur du cyanuramide et de l'acide cyanurique, et le précipité retient du chlorure non décomposé, même au bout de plusieurs heures; la consommation en ammoniac n'atteint jamais 6 molécules (formation de cyanuramide) et dépasse toujours 4 molécules (formation intégrale de chlorocyanamide); le phénomène thermique n'a jamais dépassé 55^{Cal} par molécule, et je montrerai, dans un instant, qu'il doit atteindre $81^{\text{Cal}},7$.

Malgré cet insuccès, j'ai entrepris l'étude du chlorocyanamide; voici les résultats obtenus. Le produit brut de la réaction, débarrassé du sel ammoniac qui l'accompagne, est dissous dans une grande quantité d'eau bouillante; à froid, il se dépose en fines aiguilles cristallines; c'est le chlorocyanamide pur :

$0^{\text{gr}},2289$ donne..... $0^{\text{gr}},2234$ de AgCl (Carius)

soit

$\text{Cl}..... 24,14$ pour 100 Théorie..... $24,39$

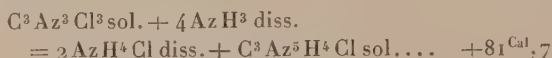
J'ai mesuré la solubilité du corps dans l'eau par évaporation d'une solution saturée; à 15° , 1^{lit} d'eau dissout $0^{\text{gr}},626$, soit environ 240^{lit} pour une molécule.

La chaleur de combustion a été évaluée au moyen de la bombe calorimétrique, par trois expériences suffisamment concordantes :

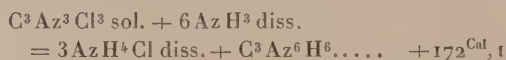
Substance.	Camphre.	Chaleur de combustion de 1^{gr} .
$0,501$	$0,3780$	$2733,8$
$0,6116$	$0,3248$	$2782,9$
$0,5636$	$0,3694$	$2758,1$
	Moyenne.....	$2758,2$

	Volume constant.	Pression constante.
Chaleur de combustion moléculaire...	401,3	400 ^{Cal} , 3
Chaleur de formation.....	»	25 ^{Cal} , 6

J'arrive ainsi au résultat annoncé plus haut; la réaction génératrice du cyanuramide monochloré dégage 81^{Cal}, 7 par molécule; on a en effet



J'établirai, dans la suite, que la chaleur de formation du cyanuramide solide $\text{C}^3\text{Az}^6\text{H}^6$ à partir des éléments est +21^{Cal}, 9; on voit dès lors que la réaction qui engendrerait le cyanuramide à partir de Cy^3Cl^3 et d'ammoniaque dégage par molécule 172^{Cal}, 1; en effet



Cette réaction est plus exothermique que la précédente; il y a donc lieu de s'étonner de la formation du chlorocyanamide, qui ne correspond pas au dégagement maximum de chaleur. Cette objection est facilement levée, si l'on remarque que des deux corps envisagés l'un est insoluble, l'autre soluble. Le chlorocyanamide insoluble, terme intermédiaire entre le chlorure et l'amide cyanuriques, se dépose au fur et à mesure de sa production et élimine ainsi du champ de la réaction la quantité correspondante de Cy^3Cl^3 . La formation d'une petite quantité de mélamine (cyanuramide) justifie cette explication et tend à prouver que dans la réaction qui nous occupe le déplacement des atomes de Cl est successif. Voici d'autres faits qui conduisent à la même conclusion. Si l'on chauffe en tube scellé à 150° du Cy^3Cl^3 et de l'ammoniaque, on n'obtient que du cyanuramide parfaitement cristallisé : 0^{gr}, 3723 de Cy^3Cl^3 a été chauffé pendant trois heures avec quelques

centimètres cubes d'ammoniaque concentrée. L'évaporation du liquide donne $0^{\text{gr}}, 5815$ de produit solide; celui-ci redissous à nouveau et précipité par l' AzO^3Ag donne $0^{\text{gr}}, 8610$ de AgCl . S'il s'était formé du chlorocyanamide, l'évaporation des eaux-mères eût donné $0^{\text{gr}}, 5093$ et $0^{\text{gr}}, 577$ d' AgCl ; les nombres correspondants pour le cyanuramide sont $0^{\text{gr}}, 5782$ et $0^{\text{gr}}, 8674$.

D'ailleurs, les cristaux formés dans cette expérience présentent les réactions de la mélamine, qui provient de la transformation intégrale du Cy^3Cl^3 .

Le chlorocyanamide, chauffé de la même façon, se transforme également en mélamine.

Comme conclusion à ces expériences, on pouvait espérer préparer le cyanuramide bichloré $\text{C}^3\text{Az}^2(\text{AzH}^2)\text{Cl}^2$ qui est le premier terme possible de l'action de l' AzH^3 sur Cy^3Cl^3 ; en n'offrant à ce dernier que juste 2 molécules d'ammoniaque ou moins encore, je n'ai pas réussi à obtenir le corps cherché; suivant les conditions, on a du chlorocyanamide ou du cyanuramide. Il résulte de ceci que la formation du chlorocyanamide est accidentelle, et attribuable à son insolubilité qui le met à l'abri d'une réaction consécutive.

Faisons, en terminant, un rapprochement entre les corps que nous venons d'étudier et les corps analogues de séries différentes. La différence entre les chaleurs de combustion du chlorure cyanurique ($292^{\text{Cal}}, 4$) et du chlorocyanamide ($400^{\text{Cal}}, 3$) pris dans leur état actuel mesure l'effet thermique relatif à la substitution de 2 atomes de Cl par deux groupes AzH^2 . La moitié de ce nombre, soit $53^{\text{Cal}}, 9$ est sensiblement égale au nombre correspondant dans la série acétique.

Les chaleurs de combustion sont en effet :

$$\text{État actuel} \left\{ \begin{array}{l} \text{Chlorure acétique.} \quad 232^{\text{Cal}}, 3 \\ \text{Amide acétique...} \quad 282^{\text{Cal}}, 7 \end{array} \right\} \text{Différence..} \quad 50^{\text{Cal}}, 4$$

Peut-être est-il permis d'en conclure que le chlorocyanamide contient effectivement deux groupes AzH^2 et aurait pour formule



Il faut toutefois remarquer qu'il ne saurait y avoir de rapport entre le mode d'attache sur les atomes voisins, du groupe AzH^2 de l'acétamide et de ceux du cyanuramide monochloré.

Revenons maintenant à l'action de Cy^3Cl^3 sur l'eau; tandis que le chlorure cyanique est instantanément décomposé, son polymère résiste très énergiquement: les deux phénomènes rapportés à 61^{er}, 5 de chacun des corps se chiffrent, en effet, par un dégagement de chaleur de

$$\begin{aligned} &+61^{\text{Cal}},5 \text{ pour le chlorure cyanique,} \\ &+22^{\text{Cal}},7 \text{ pour le chlorure cyanurique,} \end{aligned}$$

ce qui est conforme aux faits observés.

J'ai pu, en dissolvant ce dernier corps dans l'eau bouillante, le reproduire cristallisé, quoique partiellement altéré. La solution mère continue pendant longtemps à contenir du Cy^3Cl^3 non décomposé. A l'aide d'une réaction que j'ai découverte, j'ai pu en constater la présence jusqu'au quinzième jour après la dissolution. L'état final de cette réaction est la transformation de Cy^3Cl^3 en acide cyanurique et HCl ; j'aurai l'occasion d'y revenir en étudiant l'acide cyanurique, et de montrer que le corps ainsi obtenu est identique à celui que l'on obtient par l'action du Cl sur l'urée. Le chlorure cyanurique est donc suffisamment stable en présence de l'eau. Néanmoins, il faut ajouter que les vapeurs de ces corps réagissent très rapidement: il m'est arrivé, après avoir enfermé du Cy^3Cl^3 dans un tube incomplètement séché, de le voir éclater au moindre choc sous la pression développée intérieurement par la production d'acide chlorhydrique. C'est la principale cause d'altération du Cy^3Cl^3 , celle à laquelle j'ai dû mes échecs

dans ma première série de déterminations de la chaleur de combustion de ce corps.

CHAPITRE II.

ÉTHERS ISOCYANIQUES ET ISOCYANURIQUES.

Ces deux séries de corps ont été découvertes simultanément par Wurtz en étudiant l'action des éthers sulfuriques sur le cyanate de potassium. C'est par ce procédé que je les ai préparés; conformément aux indications de l'auteur ⁽¹⁾, il paraît indispensable d'employer du cyanate récemment préparé et de n'utiliser que des matières premières absolument exemptes d'eau; cette seconde condition se comprend d'elle-même par ce que l'on sait de l'action décomposante de l'eau sur les éthers que l'on cherche à obtenir. Quant à la première, elle s'explique assez difficilement, à moins d'admettre que le cyanate de potassium subit peu à peu une transformation qu'il serait utile de mettre en lumière; c'est un point que j'espère élucider. Quoi qu'il en soit, quand on se place dans les conditions les plus avantageuses, le rendement est toujours très faible: 100^{gr} de CAzOK, chauffés avec 200^{gr} d'éthylsulfate de sodium, donnent 21^{gr} (théorie: 87^{gr}) de produits volatils à la température de réaction. La rectification de ce liquide ne laisse que 12^{gr} d'isocyanate d'éthyle pur; le reste s'est polymérisé. Le rendement est donc de 15 pour 100 au plus du rendement théorique; et il est plus faible encore pour l'isocyanate de méthyle.

Les isocyanates, obtenus comme je viens de le dire, sont rectifiés jusqu'à ébullition à température constante, puis analysés: l'Az y est dosé par la méthode de la chaux sodée; j'indiquerai tout à l'heure les résultats obtenus. Ces corps brûlent très bien dans la bombe calorimétrique; néanmoins, la détermination de leur chaleur de combus-

(1) WURTZ, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XLII, p. 43.

tion a été assez laborieuse, à cause de la nécessité absolue d'éviter une vaporisation partielle des liquides employés. La moindre trace de vapeur fausse complètement les résultats, par suite d'abord de l'indécision qui en résulte sur l'état initial, et en raison surtout de la décomposition que ces vapeurs subissent sous l'influence de l'eau que l'on est obligé d'introduire dans la bombe. On arrive à éviter ces graves inconvénients en employant des ampoules de coton-poudre très épaisses, à fond de platine; celles-ci sont d'une étanchéité absolue si l'on a soin d'éviter le contact du coton-poudre avec les éthers isocyaniques qui le dissolvent. On est d'ailleurs averti de l'efficacité des précautions employées, car la moindre fuite se révèle par l'odeur insupportable de ces composés. J'ai pu maintenir ces ampoules dans une enceinte fermée pendant plus d'un quart d'heure, temps nécessaire aux opérations préliminaires d'une combustion, sans que l'atmosphère de l'enceinte présentât la moindre odeur. Voici maintenant les détails relatifs à chacun des deux éthers étudiés : méthyl et éthylisocyaniques.

Éther méthylisocyanique : $O = C = Az - CH^3$.

Liquide incolore, bouillant à 40° et se polymérisant avec une extrême facilité; le liquide contient d'abord quelques aiguilles soyeuses qui augmentent peu à peu et qui, au bout d'une journée, l'envahissent complètement. La polymérisation se fait également bien, quoique plus lentement, par l'intermédiaire des vapeurs; j'ai observé sur le bouchon de liège qui fermait un flacon une sublimation de fines aiguilles soyeuses ayant le point de fusion du composé tricondensé : 175° . Il était indispensable, vu cette grande instabilité, de prendre toutes les précautions propres à éviter les causes d'erreur dues à la formation possible d'isocyanurate, lequel composé eût pu rester dissous

dans le liquide générateur; je crois m'être affranchi de cette erreur en faisant immédiatement précéder mes déterminations calorimétriques d'une rectification, et en m'assurant, par une autre distillation, qu'il n'y avait pas eu polymérisation dans l'intervalle. Voici les analyses du produit dont je me suis servi :

Substance.	Azote.	Azote pour 100.	
		Trouvé.	Calculé.
0,0973....	0,02405	24,72	24,56
0,1607....	0,03955	24,6	»

et le détail des déterminations calorimétriques

Substance.	Chaleur de combustion de 1 ^{gr} .
	cal
0,7303	4718,1
0,4579	4732,3
0,9620	4705,4
Moyenne...	4718,6

Dans une première série d'expériences où je m'étais insuffisamment préoccupé d'éviter les fuites, j'avais été conduit à la moyenne 4220^{cal}, notablement différente de la précédente; on voit combien il importe de manier avec soin la bombe calorimétrique et quelle précision elle peut alors donner. J'adopte évidemment la moyenne 4718,6 d'où l'on déduit les résultats suivants :

	Volume constant.	Pression constante.
Chaleur de combustion moléculaire..	268 ^{Cal} ,9	269 ^{Cal} ,3
Chaleur de formation moléculaire....	»	+22 ^{Cal} ,8

Ether éthylicyanique : $O = C = Az - CH^2 - CH^3$.

— Liquide incolore, bouillant à 60°; corps beaucoup plus stable que le précédent; un échantillon rectifié une pre-

mière fois, il y a environ six mois, l'a été depuis à plusieurs reprises; il n'a jamais laissé de résidu, et il ne manifeste, encore maintenant, aucune trace de polymérisation ni par le liquide, ni par la vapeur.

Voici l'analyse de ce corps :

Substance.	Az.	Azote pour 100.	
		Trouvé.	Théorie.
0 ^{gr} , 2477	0,0483	19,5	19,71
0 ^{gr} , 1022	0,0202	19,75	»

Voici maintenant le résultat des combustions calorimétriques :

Substance.	Chaleur de combustion de 1 ^{gr} .
0,3552	5980,92
0,6661	5975,23
0,6033	5970,8
Moyenne.....	5975,6

d'où l'on déduit :

	Volume constant.	Pression constante.
Chaleur de combustion moléculaire..	424 ^{Cal} , 2	424 ^{Cal} , 4
Chaleur de formation moléculaire...	»	+31 ^{Cal}

Si l'on compare les chaleurs de combustion des deux composés que je viens d'étudier, on trouve entre elles la différence 155^{Cal}, 1; or, il est établi que l'introduction d'un CH³ à la place d'un H lié au C augmente la chaleur de combustion de 154^{Cal} à 155^{Cal}; il en résulte donc que les deux éthers envisagés sont des homologues réguliers et que les radicaux alcooliques, primitivement fixés sur l'acide sulfurique, se sont intégralement transportés sur l'acide isocyanique.

Les deux éthers étudiés sont des composés isocyaniques; on sait, en effet, que leur décomposition par l'eau

donne de l'acide carbonique et une ammoniacque composée; il est dès lors naturel d'admettre qu'ils dérivent d'un acide isocyanique ayant pour formule $O=C=Az-H$, plus exactement du carbimide; et c'est ce que l'on admet généralement. Ce point étant acquis, on peut calculer la chaleur de formation à l'état liquide de ce carbimide hypothétique ou non; en effet, ce corps n'a comme H remplaçable qu'un atome fixé sur l'azote; et l'on a démontré (1) que, si l'on remplace un tel H par un CH_3 , la chaleur de combustion se trouve augmentée de 165^{Cal} ; c'est ici le cas. Et l'éther méthylisocyanique étant liquide, la chaleur de combustion de son acide générateur liquide sera $269^{Cal},5 - 165^{Cal} = 104^{Cal},3$; ce qui lui assigne pour chaleur de formation, à partir des éléments, le nombre $+24^{Cal},3$.

Je rappelle que j'ai établi primitivement (p. 10) que la chaleur de formation de l'acide cyanique est $+26^{Cal}$. En égard aux considérations très différentes qui ont servi à établir ces deux nombres, on peut les considérer comme identiques. C'est d'ailleurs là un point intéressant sur lequel je reviendrai à propos de l'acide cyanique.

Éthers isocyanuriques.

Les éthers isocyanuriques, que je vais étudier maintenant, se forment toujours en même temps que les éthers isocyaniques, presque toujours en plus grande quantité que ces derniers, et il n'est pas douteux qu'ils proviennent de la polymérisation des composés à molécule simple. Pour m'en assurer complètement, j'ai comparé le produit de la polymérisation directe au produit formé pendant cette réaction : il y a entre eux identité parfaite à tous égards.

(1) MATIGNON, Thèse, p. 168 et suiv.

Pour obtenir les éthers isocyanuriques, on recueille et l'on pulvérise le résidu de la préparation des composés cyaniques, et on l'épuise à l'alcool; le sel minéral est insoluble; le composé organique très soluble, au contraire, est extrait du mélange. Il suffit alors de plusieurs cristallisations successives pour obtenir, en très beaux cristaux, les corps cherchés, mais les rendements sont toujours faibles (10 à 15 pour 100 de la théorie). Ces corps brûlent dans la bombe avec une extrême facilité; une seule précaution m'a paru indispensable: c'est de ne pas mettre la pastille en contact avec la spirale de fer, car il y a fusion et l'inflammation ne se produit pas; j'ai mis, entre la spirale et le corps à brûler, quelques milligrammes de coton-poudre qui brûle et enflamme le corps voisin.

Éther triméthylisocyanurique. — Ce corps est en cristaux blancs assez volumineux, fondant à 175°. Leur teneur en Az, évaluée par la méthode de la chaux sodée, s'élève à 24,75 et 24,77 pour 100.

	Azote.	Azote Pour 100.	Théorie.
0,1705 a donné.....	0,04221	24,75	24,56
0,2252 a donné.....	0,05579	24,77	»

Les mesures calorimétriques, effectuées sur un échantillon remarquablement pur, ont conduit à des résultats très concordants :

Substance.	Chaleur de combustion de 1 ^{re} .
0,7747	4116,22
0,6830	4115,82
0,6348	4122,78
Moyenne.....	4118,27

d'où l'on déduit :

	Volume constant.	Pression constante.
Chaleur de combustion moléculaire.	704 ^{Cal} , 22	703 ^{Cal} , 8
Chaleur de formation moléculaire..	»	172 ^{Cal} , 5

Éther triéthylisocyanurique. — Corps solide formé de jolis cristaux d'aspect soyeux, fondant à 95°; ce point de fusion est celui que Würtz donne dans son Mémoire; c'est donc à tort qu'il a été contesté par Limpricht et Habich qui avaient indiqué 85°. J'ai vérifié la pureté de ce corps en y dosant l'azote (méthode de la chaux sodée) :

	Azote. pour 100.	Azote pour 100.	Théorie.
0 ^{gr} , 2633 donne....	0,005201	19,75	19,71

La combustion calorimétrique conduit, comme précédemment, à des résultats très concordants, que voici :

Substance.	Chaleur de combustion de 1 ^{gr} .
0,4817	5491,47
0,6151	5476,96
0,5945	5479,87
Moyenne.....	5482,8

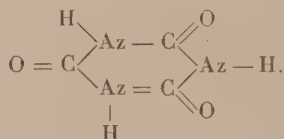
d'où l'on déduit :

	Volume constant.	Pression constante.
Chaleur de combustion moléculaire.	1167 ^{Cal} , 83	1168 ^{Cal} , 27
Chaleur de formation moléculaire...	»	197 ^{Cal} , 9

Si l'on compare les chaleurs de formation à pression constante des deux éthers que je viens d'étudier, la différence entre ces deux nombres est 464^{Cal}, 5 = 154^{Cal}, 8 × 3. On retrouve ici le nombre relatif aux substitutions mé-

thylées liées au C; il en résulte donc que les deux corps étudiés sont deux homologues réguliers, comme leurs générateurs; le fait de la polymérisation n'a pas altéré l'intégrité des radicaux alcooliques.

J'établirai, dans la suite de ce travail, que l'acide cyanurique a pour chaleur de combustion 220^{Cal} ; la différence entre ce nombre et celui qui représente la chaleur de combustion de l'éther triméthylisocyanurique est 483^{Cal} , 8. Le tiers de ce nombre, 161^{Cal} , 3, dépasse notablement, et bien au delà des erreurs expérimentales, le nombre 155^{Cal} qui mesure l'augmentation de la chaleur de combustion entre deux homologues réguliers consécutifs: les 3CH_3 ne sont donc pas liés directement aux trois atomes de carbone de l'acide. Le chiffre 161^{Cal} , 3 se rapproche, au contraire, très sensiblement du nombre 164^{Cal} à 165^{Cal} relatif aux substitutions méthylées liées à l'azote; ceci constitue un argument très sérieux en faveur de l'existence de ces substitutions. La formule de constitution de l'acide cyanurique serait donc celle d'un tricarbimide, capable de porter des substitutions, seulement par ses atomes d'azote:



C'est là un point très important sur lequel j'aurai l'occasion de revenir, particulièrement à propos de l'étude de l'acide cyanurique et de sa décomposition à froid sous l'influence des alcalis concentrés, laquelle s'accorde très bien avec cette formule.

CHAPITRE III.

ACIDE CYANIQUE. ACIDE CYANURIQUE. LEURS DÉRIVÉS MÉTALLIQUES.
CYAMÉLIDE.

Acide cyanique et ses sels.

Je n'ai pas fait de mesures directes sur l'acide cyanique; la très grande stabilité de ce corps m'a paru incompatible avec la nécessité de vérifier la pureté des échantillons que j'aurais eus en main; de plus, il eût été difficile d'effectuer, avec ce corps, des mesures aussi précises qu'en exigent aujourd'hui les recherches calorimétriques. Heureusement, cette lacune semble comblée, d'une part, par l'application à des cas bien nets de considérations théoriques bien établies, lesquelles donnent la chaleur de formation de l'acide cyanique liquide; d'autre part, par les expériences directes de M. Berthelot, qui conduisent à la connaissance de la chaleur de formation à l'état dissous.

Je rappelle brièvement ces expériences : on décompose le cyanate de potassium pur par l'acide acétique, dans le calorimètre; le phénomène se divise en deux phases dont la première correspond au simple déplacement de l'acide cyanique par l'acide acétique; la chaleur de neutralisation est déduite de cette expérience, soit $12^{\text{Cal}}, 2$; il en résulte la chaleur de formation à l'état dissous. Ce nombre $12^{\text{Cal}}, 2$, base de ces déductions, est contrôlé par l'expérience suivante : une solution de cyanate de potassium est indifférente à l'action de l'acide borique dissous (dont la chaleur propre de neutralisation est $11^{\text{Cal}}, 6$). De ces expériences, M. Berthelot déduit les deux équations thermiques suivantes :



puis, en se basant sur la chaleur de formation du cyanate

de potassium, à partir des éléments,

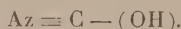


Je rappelle maintenant les considérations qui me sont personnelles et dont quelques-unes ont été exposées plus haut :

α . Chaleur de formation à l'état liquide de l'acide cyanique, déduite de l'étude du $CAzCl$, du $C^3Az^3Cl^3$, et du phénomène thermique qui accompagne le remplacement d'un Cl par un hydroxyle :

$$+ 26^{\text{Cal}}.$$

Naturellement, ce nombre se rapporterait à un acide cyanique qui aurait un groupe OH : l'acide normal ; sa formule de constitution serait donc



β . Chaleur de formation, sous le même état, déduite de l'étude des éthers isocyaniques, et de l'influence des substitutions méthylées liées à l' Az , sur la chaleur de combustion :

$$24^{\text{Cal}}, 5;$$

ce nombre se rapporterait au carbimide ou acide isocyanique $O = C = Az - H$.

γ . Chaleur de formation, sous le même état, déduite de l'éthérification méthylique (substitution d'un CH^3 à l' H d'un OH), laquelle abaisse la chaleur de formation d'environ 2^{Cal} , ce qui donne $22^{\text{Cal}}, 8 + 2^{\text{Cal}}$, soit

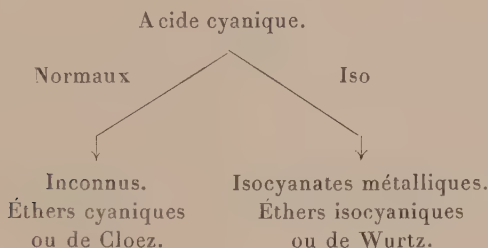
$$24^{\text{Cal}}, 8$$

se rapportant à l'acide normal $Az \equiv C - (OH)$.

Il est impossible de n'être pas frappé de l'extrême voisinage de ces trois nombres obtenus par des considérations très différentes, également justifiées ; et l'on peut en

conclure que cela correspond à l'existence d'un seul acide cyanique (1).

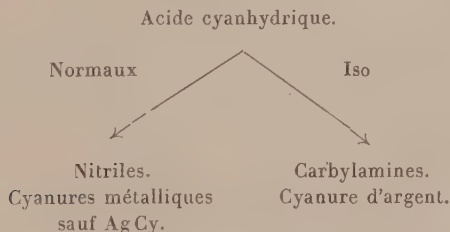
Autrement dit, il semble qu'il n'y ait pas un acide cyanique normal et un acide isocyanique; il n'y aurait qu'un unique acide cyanique, dont il ne paraît pas possible d'établir, avec certitude, une formule de constitution. Ou, si l'on veut me permettre la comparaison, l'acide cyanique serait, au point de croisement de deux directions, prêt à s'orienter indifféremment suivant l'une ou suivant l'autre, selon les influences, en donnant deux séries de composés isomères différents : les cyanates normaux et les isocyanates.



Je prendrai la moyenne des trois nombres précé-

(1) Ce fait n'est pas isolé; la série du cyanogène nous en fournit un autre exemple : l'acide cyanhydrique.

M. Gauthier (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XVII, p. 203) a, en effet, démontré qu'il n'y a qu'un seul acide cyanhydrique, terme initial commun aux deux séries isomères des nitriles et des carbylamines. On peut, à ce propos, faire ici un schéma analogue au précédent :



dents et je résumerai les données relatives à l'acide cyanique par le Tableau suivant :

C diam. + Az + O + H = CAzOH liquide....	+ 25 ^{Cal} , 1
C diam. + Az + O + H = CAzOH dissous....	+ 37 ^{Cal} , 0
Chaleur de dissolution de l'acide liquide.....	+ 11 ^{Cal} , 9
Chaleur de neutralisation de l'acide dissous...	+ 12 ^{Cal} , 2

L'étude du cyanate de potassium a été faite par M. Berthelot qui a déduit de ses expériences les résultats suivants :

C + Az + O + K = CAzOK solide.....	+ 102 ^{Cal} , 3
C + Az + O + K = CAzOK dissous.....	+ 97 ^{Cal} , 1

J'ai complété ces données par l'étude thermique des sels de sodium, d'argent et de baryum; j'avais en vue la comparaison de ces corps avec les composés cyanuriques correspondants et j'y reviendrai dans la suite.

Cyanate de sodium. — Ce sel a été préparé comme le sel correspondant de K : oxydation par le MnO^2 du ferrocyanure de sodium. Le sel obtenu, cristallisé dans l'alcool, séché à l'étuve à 110° , est parfaitement blanc, inodore. Il est pur, comme le montrent les analyses suivantes :

Substance employée.	SO^4Na^2 .	Na pour 100.	Théorie.
0,1464	0,1586	35,08	35,30
0,3650	0,3962	35,10	»

La chaleur de dissolution dans l'eau du cyanate de sodium, mesurée à la température de 13° environ, est indépendante de la dilution, dans les conditions extrêmes de 1 molécule dans 20^{lit} et 1 molécule dans 50^{lit} d'eau; le nombre $-4^{\text{Cal}}, 81$, que j'adopte pour mesurer le phénomène, est la moyenne entre les suivants :

	$-4^{\text{Cal}}, 77$	$-4^{\text{Cal}}, 85$	$-4^{\text{Cal}}, 81$	$-4^{\text{Cal}}, 81$
1 molécule dans....	20^{lit}	25^{lit}	30^{lit}	50^{lit}

La mesure de la chaleur de formation se déduit de la décomposition, par un acide fort, du sel étudié : il se produit de l'acide carbonique dissous et les sels de Na et d' AzH^3 de l'acide employé; j'ai pris soin de vérifier, par l'abaissement du titre acide de la liqueur, que la décomposition se fait intégralement dans le sens indiqué.

Voici un premier groupe d'expériences, faites avec HCl, à la dilution de 1^{er} pour 800^{cc}; en quelques minutes, le cyanate introduit à l'état solide a disparu et l'expérience est terminée :

Substance.

0,9681	} dans 800 ^{cc} HCl au $\frac{1}{2}$ dégage	+ 24,2 ^{Cal}	} par
1,0116		+ 23,91	
1,0207		+ 24,07	
Moyenne.....		+ 24,06	
			molécule.

Voici maintenant l'abaissement du titre acide, constaté au méthylorange, dans les expériences I et II :

		Théorie.
Acide neutralisé	58 ^{cc} , 9.....	59 ^{cc} , 53
	62 ^{cc} , 12.....	62 ^{cc} , 2

Avec AzO^3H , les résultats sont aussi concordants; la réaction, faite à la même dilution, conduit à un dégagement de + 23^{Cal}, 53 : moyenne entre 23,3 et 23,76.

En s'appuyant sur les données connues, les deux réactions que nous venons d'établir

$\text{CAzONa sol.} + \text{HCl diss.}$

= $\text{NaCl diss.} + \text{AzH}^4\text{Cl diss.} + \text{CO}^2\text{ diss.} \dots \dots + 24^{\text{Cal}}, 06$

$\text{CAzONa sol.} + \text{AO}^3\text{H diss.}$

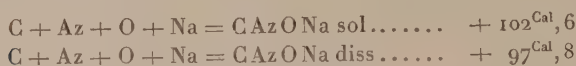
= $\text{AzO}^3\text{Na diss.} + \text{AzH}^4\text{AzO}^3\text{ diss.} + \text{CO}^2\text{ diss.} \dots \dots + 23^{\text{Cal}}, 53$

conduisent aux résultats suivants :

$\text{C} + \text{Az} + \text{O} + \text{Na} = \text{CAzONa sol.} \dots \dots + 102^{\text{Cal}}, 25$

$\text{C} + \text{Az} + \text{O} + \text{Na} = \text{CAzONa sol.} \dots \dots + 103^{\text{Cal}}$

Ces deux nombres montrent, une fois de plus, par leur concordance, sur quelles bases solides sont établis les raisonnements thermochimiques et avec quelle précision sont connues des données fondamentales très différentes; j'adopte la moyenne $102^{\text{Cal}},6$ comme chaleur de formation :



Remarquons que ces résultats sont extrêmement voisins de ceux que j'ai indiqués plus haut pour le sel de potassium.

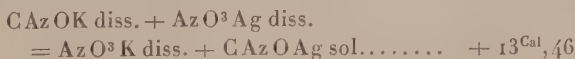
Cyanate d'argent.

Quand on ajoute à une solution de cyanate de potassium de l'azotate d'argent dissous, il se fait un précipité blanc amorphe de cyanate d'argent; en isolant ce précipité et en le séchant à 80° - 90° , on obtient un corps grisâtre qui n'a pas tout à fait la teneur en Ag voulue. Pour avoir le CAzOAg à l'état pur, j'avais espéré profiter de la décomposition du cyanate d'argent ammoniacal, que l'on peut obtenir très facilement à l'état de cristaux CAzOAg, AzH³. Ces cristaux, chauffés doucement à 30° - 40° , perdent, en effet, leur ammoniac, et leur teneur en Ag, qui était, au début, 64,92 pour 100, s'élève peu à peu et se fixe au voisinage de 72 pour 100 (valeur théorique pour CAzOAg); mais les résultats des dosages varient entre 71,2 et 72,2, et le produit ainsi obtenu n'est pas pur; entièrement soluble dans l'AzO³H, il n'est pas intégralement transformé en AgCl par un chlorure métallique; le précipité obtenu dans cette réaction abandonne une notable quantité d'argent à l'acide azotique. J'ai dû revenir à la première méthode, qui m'a permis, en séchant avec précaution le précipité, d'avoir le CAzOAg pur. Je me suis d'abord assuré que le précipité blanc, obtenu

comme je l'ai dit plus haut, est du cyanate d'argent pur; à cet effet, on traite 0^{gr}, 2 de CAzOK dissous par une solution titrée d'azotate d'argent en excès; le précipité est recueilli sur filtre, séché, puis calciné; dans ces conditions, il reste de l'argent métallique; le poids obtenu est 0^{gr}, 2652 (théorie : 0, 2666). De plus, les eaux-mères de la filtration sont précipitées par l'HCl, et la quantité d'AgCl formé correspond exactement à l'excès de sel d'argent mis en œuvre. Le cyanate de potassium est donc intégralement transformé par l'AzO³Ag en cyanate d'argent insoluble : on peut même obtenir ce corps pur et sec; il suffit, après avoir lavé le précipité, de le sécher très lentement vers 30°. Le corps blanc ainsi obtenu, que la lumière altère à la longue (en lui donnant une légère teinte grise), contient la quantité théorique d'Ag pour la formule CAzOAg, soit 72 pour 100 :

		Ag pour 100.
Dosages par calcination :	0,5586 donne 0,4022 d'Ag	72,0
» »	0,1509 » 0,1082 »	71,7
» par voie humide :	0,2072 » 0,1494 »	72,1
» »	0,4388 » 0,3160 »	72,01

J'ai mesuré alors la chaleur de formation du cyanate d'argent, en répétant sa préparation dans le calorimètre; le phénomène thermique, rapporté à la molécule, s'élève à + 13^{Cal}, 46, moyenne entre les nombres 13^{Cal}, 38, 13^{Cal}, 45, 13^{Cal}, 55 résultant des trois expériences où je me suis mis à l'abri des causes d'erreur possibles en m'assurant, en particulier, par le réactif Nessler, que la liqueur ne contient, à aucun moment, de l'ammoniaque. On a donc



d'où l'on déduit



L'échantillon de CAzOAg , obtenu comme je l'ai dit tout à l'heure, m'a servi à contrôler cette détermination : il a été décomposé dans le calorimètre par une solution d'un chlorure alcalin; on constate que les eaux ne contiennent pas trace d'ammoniaque et que le précipité, formé immédiatement, n'abandonne pas à l'acide azotique, même bouillant, la moindre trace d'argent; sous ces conditions, qui se trouvent remplies, le dégagement de chaleur $+ 2^{\text{Cal}},4$ correspond à l'échange intégral des bases par l'acide cyanique et l' HCl . Il conduit, dès lors, au résultat cherché



Un autre contrôle est obtenu par la décomposition du cyanate d'argent par un acide fort : AzO^3H ou HCl , et les nombres ainsi obtenus conduisent à la moyenne que j'adopterai : $+ 22^{\text{Cal}},9$:



Cyanate de baryum.

J'ai obtenu ce corps en ajoutant à une solution alcoolique aqueuse de Ba Cl^2 une solution alcoolique de cyanate de potassium; le précipité, recueilli et séché, contient 62,05 pour 100 de Ba (théorie 61,99 pour 100). 1^{er} de cyanate de Ba a donné 1^{er},0557 de SO^4Ba . La chaleur de formation a été évaluée en décomposant par un acide le cyanate de baryum pur préalablement dissous dans l'eau (1 mol = 26^{lit}). Avec l' AzO^3H , le dégagement de chaleur rapporté à la molécule est de $+ 31^{\text{Cal}},6$; avec SO^4H^2 , il s'élève à $+ 45^{\text{Cal}},9$; dans ces expériences, j'ai eu soin, en opérant en solution suffisamment diluée, d'éviter le dégagement de l'acide carbonique formé par la décomposition de l'acide cyanique.

J'ai mesuré la chaleur de dissolution du sel étudié, soit directement (1 mol = 30^{lit}), soit en décomposant par l'a-

cide sulfurique le sel solide. Dans le premier cas, le phénomène rapporté à la molécule absorbe -15^{Cal} , et, dans le deuxième cas, dégage $+31^{\text{Cal}}$. On peut calculer, à l'aide de ces données, les constantes thermiques du cyanate de Ba

$\text{C}^2 + \text{Az}^2 + \text{O}^2 + \text{Ba} = (\text{CAzO})^2 \text{Ba sol.}$	$x^{(1)} + 98^{\text{Cal}}$
$\text{C}^2 + \text{Az}^2 + \text{O}^2 + \text{Ba} = (\text{CAzO})^2 \text{Ba diss.}$	$x + 83^{\text{Cal}}, 1$
Chaleur de dissolution de $\text{C}^2 \text{Az}^2 \text{O}^2 \text{Ba}$	$-14^{\text{Cal}}, 9$

Acide cyanurique et ses sels.

Découvert par Scheele, l'acide cyanurique a donné lieu à de nombreux travaux, qui ont mis en lumière les multiples circonstances dans lesquelles il se forme et établi sa nature d'acide tribasique. Mais on ne connaissait, à son égard, aucune donnée thermochimique certaine; sa chaleur de formation est cependant une donnée importante, à cause des rapports de ce corps avec le cyanogène, l'acide cyanique, les amides, etc., et sa chaleur de neutralisation promettait des rapprochements intéressants avec celle des autres acides polybasiques connus.

J'ai préparé ce corps par la méthode de Würtz : un courant de chlore sec est dirigé dans de l'urée maintenue en fusion, et y provoque un dégagement d'azote ainsi que la formation simultanée de sel ammoniac et d'acide cyanurique, d'après l'équation



La masse s'épaissit peu à peu, et cela nécessite une rigoureuse surveillance de la réaction, qui dure environ une heure. On obtient une masse solide qu'on lave à l'eau froide pour enlever l'urée et le sel ammoniac. Il reste l'acide cyanurique qu'on fait cristalliser.

Par ce procédé, on perd une notable portion du produit formé, car il est assez soluble pour être entraîné par

(¹) Cette quantité x est définie par $\text{Ba} + \text{O} = \text{BaO sol.} + x$

les eaux de lavage; voici alors comment j'opérais. Le produit brut est dissous dans l'eau bouillante, qu'on laisse ensuite refroidir; elle se sature d' AzH^4Cl et l'acide cyanurique cristallise. Les eaux-mères précipitent abondamment par le sulfate de cuivre ammoniacal en donnant le cyanurate cupro-ammoniacal violet, caractéristique de l'acide étudié. De ce composé, qui est cristallin, on régénère facilement, au moyen de l'acide azotique bouillant, l'acide cyanurique qu'on obtient ainsi sous forme d'aiguilles soyeuses: c'est l'acide cyanurique anhydre cristallisé. Il suffit d'ailleurs d'une ou de deux cristallisations pour purifier complètement le produit déposé des eaux-mères; dans l'eau, on obtient un hydrate



qui perd toute son eau à 100° . La méthode que j'emploie augmente sensiblement le rendement: à partir de 1^{kg} d'urée, on recueille 400^{gr} d'acide anhydre provenant d'épuisements, puis 200^{gr} de sel cupro-ammoniacal pouvant régénérer 110^{gr} d'acide cyanurique. Le rendement total n'est encore que 70 pour 100 environ de la théorie; mais il faut remarquer que l'empâttement de la masse soustrait une partie de l'urée à l'action du Cl et que, si l'on chauffe davantage, l'urée se décompose suivant d'autres réactions ⁽¹⁾. Par l'une ou l'autre de ces méthodes, on obtient des produits tout à fait purs; en voici l'analyse:

Matière employée.	CO^2 .	H^2O .	C et H en centièmes.	
0,2513	0,2564	0,0542	27,81	2,39
0,2551	0,2603	0,0529	27,83	2,302

(¹) On sait, en effet, d'après les travaux de Laurent et Gerhardt (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XIX, p. 94), qu'il se forme dans cette réaction de l'aminéline $\text{C}^3\text{Az}^4\text{O}^2\text{H}^4$ et de l'ammélide $\text{C}^3\text{Az}^5\text{O}^2\text{H}^5$.

J'ai isolé et purifié ces corps; leur étude fera l'objet d'une publication ultérieure.

pour l'acide obtenu directement par épuisement et cristallisations; et

Matière employée.	CO ² .	H ² O.	C et H en centièmes.	
0,2522	0,2574	0,0571	27,83	2,51

pour l'acide régénéré du sel cupro-ammoniacal. Les nombres théoriques pour C³Az³O³H³ sont

C pour 100..... 27,90 H pour 100..... 2,32

L'azote y a été dosé par la méthode de Dumas; voici les résultats obtenus :

	I.	II.	Théorie.
Substance employée..	0,1242	0,1497	
Azote	34,6	41,85	
H et t.	746,5 et 5°,75	749,3 et 11°	
Azote pour 100.....	32,70	32,67	32,55

Les différents auteurs qui se sont occupés de l'acide cyanurique indiquent qu'il est soluble dans l'eau à raison de 40^{gr} par litre, soit 1^{mol} = 3^{lit},125 à la température ordinaire. Ce nombre est beaucoup trop élevé; je l'ai mesuré entre 8° et 15°, et j'ai constaté que 1^{lit} d'eau ne retient à 8° que 1^{gr},7 d'acide; la solubilité augmente, très lentement d'ailleurs, quand la température s'élève. Ces différences considérables s'expliquent par des phénomènes de sursaturation, qu'on peut à volonté provoquer ou faire cesser, suivant les lois habituelles. J'ai essayé d'en profiter pour mesurer la chaleur de neutralisation sur des solutions sursaturées, mais je n'ai pu réussir à les manier sans provoquer la cristallisation. J'ai dû opérer avec des solutions ordinaires, contenant 1^{mol} dans 120^{lit}, et obtenues par pesées d'un acide pur et sec.

Chaleur de formation de l'acide cyanurique.

Je n'ai pas réussi à enflammer directement l'acide cyanurique dans la bombe calorimétrique, et j'ai dû avoir recours au camphre comme combustible auxiliaire ⁽¹⁾.

L'acide cyanurique finement pulvérisé et tamisé mis en pastilles ne brûle bien qu'entre deux pastilles de camphre. Voici les résultats obtenus :

Matière employée.	Chaleur de combustion de 1 ^{er} .
	Cal
1,1643	1714,32
1,1417	1716,35
1,1398	1716,36
Moyenne.....	1715,85

Avant de tirer de cette moyenne les conclusions relatives à la chaleur de formation, j'indiquerai les résultats relatifs à un échantillon d'acide cyanurique dont la provenance diffère totalement des précédentes. Le chlorure cyanurique, décomposé par l'eau bouillante, se transforme en acide cyanurique; j'ai voulu vérifier si cet acide est bien le même que celui qu'on prépare avec l'urée et, en tous cas, ne pas laisser échapper une isomérisation toujours possible dans cette série où elles abondent. Les combustions calorimétriques montrent qu'il y a identité ther-

(1) J'ai dû, dans ce but, préparer du camphre pur à partir du camphre commercial et comparer sa chaleur de combustion à celle que M. Berthelot a donnée [*Ann. de Chim. et de Phys.* (6^e série), t. XXVIII, p. 130.].

Voici les résultats de cette comparaison :

	Camphre type.	Camphre purifié.
Poids de camphre.....	0,7965	0,8199
Élévation de température.....	3°, 108	3°, 208
Masse en eau.....	2400	2392,45
Chaleur de combustion moléculaire....	1412 ^{Cal} , 6	1412 ^{Cal} , 9

mique entre les deux échantillons; on a en effet obtenu, avec l'acide préparé par Cy^3Cl^3 , les résultats que voici :

0,6168 d'acide.....	1708,4 ^{cal}
0,4159 »	1717,6
Moyenne.....	1713,0

A tous les autres points de vue les échantillons sont d'ailleurs identiques.

J'admettrai la moyenne donnée plus haut, d'où l'on déduit :

	Volume constant.	Pression constante.
Chaleur de combustion moléculaire....	221 ^{Cal} , 34	220 ^{Cal} ,
» formation »		166 ^{Cal} , 4

$$3(C + Az + O + H) = C^3Az^3O^3H^3 \text{ sol.} \dots + 166^{\text{Cal}}, 4$$

C'est le résultat dont je me suis déjà servi à plusieurs reprises.

J'ai également déterminé la chaleur de dissolution dans l'eau de l'acide anhydre, et celle de l'acide hydraté, pour en déduire la chaleur d'hydratation de l'acide anhydre. Il ne fallait pas songer à mesurer directement ces quantités, à cause de la très faible solubilité du corps étudié. Je suis arrivé aux résultats cherchés : 1° en dissolvant, à 15° environ, 0^{gr}, 5375 d'acide anhydre dans 250^{cc} de soude au $\frac{1}{2}$, puis en étendant la liqueur de 500^{cc} d'eau; 2° en dissolvant la quantité correspondante d'acide hydraté dans la même quantité de soude; 3° en neutralisant, par 250^{cc} de soude, le même poids d'acide anhydre, préalablement dissous dans 500^{cc} d'eau.

Voici les différents résultats rapportés à la molécule :

	Dissolution de l'acide anhydre.		Dilution.	Total.
	Cal	Cal	Cal	Cal
1°	8,198	1,08	9,28	
	8,13	1,45	9,58	
	8,25	1,10	9,35	
Moyennes....	8,19	1,21	9,4	

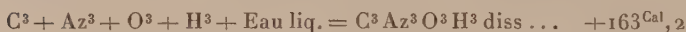
2° L'acide hydraté nécessaire à cette expérience a été obtenu sous forme de cristaux très petits par l'agitation brusque d'une solution sursaturée; l'acide y a été dosé par dessiccation jusqu'à poids constant :

Le phénomène dégage $+4^{\text{Cal}},52$

moyenne entre 4,46, 4,24 et 4,56.

3° La neutralisation de l'acide dissous par un excès de soude dégage, comme on le verra plus loin, $12^{\text{Cal}},6$.

La comparaison des expériences 1 et 3 montre que la chaleur de dissolution de l'acide anhydre est $-3^{\text{Cal}},2$:



La comparaison entre les expériences 1 et 2 donne une différence de $+3^{\text{Cal}},68$; si on tient compte du changement d'état de l'eau de cristallisation, on est conduit à l'équation thermique suivante :



Ce dernier nombre $+0^{\text{Cal}},88$ représente la chaleur d'hydratation de l'acide anhydre et ceci explique la facilité avec laquelle l'acide hydraté perd son eau.

Des expériences précédentes il résulte également que la chaleur de dissolution dans l'eau de l'acide hydraté est égale à : $-3^{\text{Cal}},68 - 3^{\text{Cal}},2$, soit $-6^{\text{Cal}},88$.

La chaleur de formation de l'acide cyanurique hydraté

solide, à partir de ses éléments gazeux et de l'eau solide, est donc $+164^{\text{Cal}},7$.

Chaleur de neutralisation de l'acide cyanurique.

L'acide cyanurique est un acide faible; le méthylorange est jaune, comme avec les bases, dans les solutions cyanuriques; ces solutions décolorent la phtaléine, rougissent le tournesol et n'altèrent pas le bleu CBBBB; ces réactifs ne virent pas nettement quand on ajoute un alcali; sauf cependant la phtaléine qui passe au violet quand le sel monosodique est formé; ce virage comporte une précision suffisante et peut être utilisé dans des dosages grossiers. A ce terme, le tournesol a pris une teinte violacée mal définie, qui vire au bleu franc avant la formation du sel disodique. Jusque-là le bleu CBBBB avait conservé sa coloration : elle disparaît alors.

Des expériences calorimétriques m'ont permis de préciser la notion des basicités de l'acide étudié en caractérisant chacune d'elles par le nombre correspondant à la neutralisation. En raison de la faible solubilité de l'acide (1 molécule = 120^{lit}) et de sa faible acidité, il était à prévoir que les variations thermométriques seraient peu étendues. On ne pouvait songer à employer la méthode habituelle puisque 600^{cc} d'acide dissous n'exigent que trois fois 10^{cc} d'alcali au $\frac{1}{20}$. Dans toutes mes expériences j'immergeais au sein de l'acide dissous une ampoule très mince contenant la quantité voulue d'alcali; une fois l'expérience préparée, je l'abandonne pendant le temps nécessaire à l'égalisation des températures (je me suis assuré par de multiples expériences, l'ampoule contenant de l'eau, qu'un quart d'heure suffit). On fait les lectures préliminaires pour les corrections, puis on brise l'ampoule avec le thermomètre; on note l'élévation de température; généralement le phénomène est instantané et les corrections nulles;

grâce à ces circonstances, on peut espérer une certaine précision qui varie du $\frac{1}{30}$ au $\frac{1}{40}$, puisque les élévations thermométriques varient de $0^{\circ},06$ à $0^{\circ},02$. Les nombres suivants montrent que j'ai souvent atteint et dépassé ces limites de précision :

Acide cyanurique (1 mol. = 120^{lit}) et NaOH = 4^{lit}

	Première expérience.		Deuxième expérience.		Moyennes.
	Cal		Cal		Cal
1 ^{er} demi-équivalent de soude...	3,97	} Cal	3,76	} Cal	3,86
2 ^e » » ...	2,89	} 6,86	2,95	} 6,71	2,92
3 » » ...	2,14	} 4,26	2,26	} 4,38	2,20
4 ^e » » ...	2,12	} 4,26	2,12	} 4,38	2,12
5 ^e » » ...	1,14	} 1,74	1,3	} 1,7	1,22
6 ^e » » ...	0,6	} 1,74	0,4	} 1,7	0,5
7 ^e et 8 ^e nombres variables.....	entre 0 ^{Cal} ,3 et 0 ^{Cal} ,5.				
Total.....	12,82				

Dans une deuxième série d'expériences, la solution reçoit à chaque fois, un équivalent de soude, ce qui conduit à des variations thermométriques plus élevées et, par suite, à des mesures plus précises.

$C^3Az^3O^3H^3 = 120^{\text{lit}}$, NaOH = 2^{lit}.

	Moyennes précédentes.	Expériences directes.				Moyennes.
	Cal	Cal	Cal	Cal	Cal	
1 ^{er} équivalent de soude...	6,78	6,76	6,79	6,63	6,74	
2 ^e » » ...	4,32	4,19	4,09	3,88	4,12	
3 ^e » » ...	1,72	1,71	»	1,8	1,74	
4 ^e » et suivants...	nombres variables entre 0 ^{Cal} ,15 et 0 ^{Cal} ,5 (voir plus loin).					
Total.....	12,60					

Au delà du quatrième équivalent de soude, il ne se produit aucun effet thermique.

Comme vérification, j'ai neutralisé en une seule fois l'acide dissous par la quantité théorique ou un excès d'alcali; j'ai obtenu ainsi les nombres $+12^{\text{Cal}},5$; $+12^{\text{Cal}},7$, et $+12^{\text{Cal}},58$; la moyenne de ces nombres est égale au résultat trouvé plus haut : la neutralisation totale de l'acide cyanurique par la soude dégage donc $+12^{\text{Cal}},6$.

Je disposais également d'un moyen de contrôle basé sur une expérience susceptible d'une précision plus grande encore que les précédentes; le cyanurate monosodique est, en effet, plus soluble dans l'eau que son acide générateur; il permet d'opérer à la concentration de $\text{C}^3\text{Az}^3\text{O}^3\text{H}^3 = 30^{\text{lit}}$; je me suis empressé d'en profiter, en faisant les expériences suivantes :

$\text{C}^3\text{Az}^3\text{O}^3\text{H}^3 = 30^{\text{lit}}$ (à l'état de sel monosodique), $\text{Na OH} = 2^{\text{lit}}$.

	I.	II.	III.	Moy.	Moy. antér.
2 ^e équivalent de soude.	$4^{\text{Cal}},32$	$4^{\text{Cal}},10$	$4^{\text{Cal}},24$	$4^{\text{Cal}},22$	$4^{\text{Cal}},12$
3 ^e » »	$1^{\text{Cal}},98$	$1^{\text{Cal}},6$	$1^{\text{Cal}},82$	$1^{\text{Cal}},8$	$1^{\text{Cal}},74$
4 ^e » et suivants.	nombres variables entre $0^{\text{Cal}},0$ et $0^{\text{Cal}},53$.				

À la même dilution, l'addition en une seule fois des deuxième et troisième équivalents de soude, ou d'une plus grande quantité, a donné lieu aux dégagements $+6^{\text{Cal}}$ et $5^{\text{Cal}},8$. Moyenne $+5^{\text{Cal}},9$.

Ces expériences donnent une confirmation importante aux nombres établis plus haut; elles montrent de plus que le cyanurate monosodique formé dans les liqueurs mêmes possède immédiatement la même capacité de saturation, malgré la différence des dilutions, que le sel obtenu à l'état solide et dissous après coup.

Acide cyanurique et potasse.

La neutralisation par la potasse conduit à des résultats très voisins de ceux que me donne la soude; ils ont été

établis par les mêmes méthodes et avec la même approximation :



	I.	II.	III.	Moyennes.
	Cal	Cal	Cal	Cal
1 ^{er} équivalent de potasse...	6,76	6,96	6,82	6,83
2 ^e » » ...	4,24	4,10	4,26	4,2
3 ^e » » ...	2,12	2,12	2,06	2,1
4 ^e » et suivants ...	entre 0 ^{Cal} ,1 et 0 ^{Cal} ,6.			—
Total.....				13,13

Ces résultats, en tous points comparables à ceux que me donne la soude, ont été soumis aux mêmes vérifications :

1^o Neutralisation par KOH en excès..... + 12^{Cal},8

2^o Neutralisation du cyanurate monopotassique



	I.	II.	Moyennes	
			antérieures.	
2 ^e équivalent...	4 ^{Cal} ,3	4 ^{Cal} ,1	4 ^{Cal} ,2	4 ^{Cal} ,2
3 ^e » ...	1 ^{Cal} ,9	2 ^{Cal} ,0	1 ^{Cal} ,95	2 ^{Cal} ,1

3^o Neutralisation par la potasse du cyanurate dipotassique dissous..... + 2^{Cal},1

Acide cyanurique avec soude et potasse alternées.

La formation des sels par l'union de diverses bases unies simultanément à une même molécule acide étant considérée comme caractéristique des acides polybasiques, j'ai tenté avec succès, sur l'acide étudié, des expériences de neutralisation dans lesquelles la base employée varie d'un équivalent au suivant. Une solution de cyanurate monosodique reçoit successivement deux équivalents de potasse donnant lieu aux phénomènes suivants :

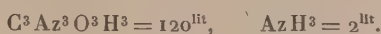


	I.	II.	Moyennes.
1 ^{er} équivalent de KOH..	3 ^{Cal} ,9	4 ^{Cal} ,3	4 ^{Cal} ,1
2 ^e » » ..	2 ^{Cal} ,03	1 ^{Cal} ,97	2 ^{Cal} ,0

un troisième équivalent provoque un très faible effet thermique positif; les suivants sont sans action.

Les résultats sont les mêmes quand, à une solution de cyanurate monopotassique, on ajoute de la soude. Cependant, quand l'un des alcalis employés est l'ammoniaque, les résultats sont différents; nous y reviendrons dans un instant.

Acide cyanurique et ammoniaque.



	Moyennes.		
	Cal	Cal	Cal
1 ^{er} équivalent d'AzH ³	4,8	4,97	4,88
2 ^e » »	1,75	1,56	1,65
3 ^e » »	0,95	1,0	1,0
Total.....			7,53

Ces expériences sont contrôlées par le nombre correspondant à la neutralisation totale en une seule addition d'ammoniaque; le dégagement de chaleur est + 7^{Cal},57.

En vue de mesures plus précises, j'ai essayé d'achever par l'ammoniaque la neutralisation de l'acide cyanurique pris à l'état de sel monosodique ou monopotassique dissous, ce qui permet, comme on l'a vu, d'opérer à une dilution moindre.

L'ammoniaque ajoutée à une telle solution donne :

1 ^{er} équivalent.....	+ 0 ^{Cal} ,55
2 ^e »	+ 0 ^{Cal} ,3

De ces nombres, notablement inférieurs à ceux que j'ai donnés plus haut, 1^{Cal},65 et 1^{Cal},0, il résulte que l'alcali déjà fixé sur l'acide le protège contre l'action de l'ammoniaque. Il n'y a pas lieu, comme je l'ai déjà fait remar-

quer, d'attribuer ce fait à une modification subie par l'acide au moment de sa saturation partielle. D'ailleurs, l'acide partiellement neutralisé a conservé intacte son aptitude à se combiner aux alcalis fixes; les liqueurs ammoniacales de cette expérience, traitées par les quantités convenables de soude, ont donné :

1 ^{er} équivalent de soude...	+ 4,15	Cal
2 ^e »	+ 1,67	
3 ^e »	+ 0,1	

absolument comme si elles n'avaient pas contenu d'ammoniaque.

Ces expériences montrent donc que l'acide cyanurique tribasique est loin d'avoir ses trois basicités égales : la première est environ la moitié de celle de l'acide acétique $\frac{13,3}{2} = 6,65$; la deuxième est voisine de la moitié de celle du phénol $\frac{8,0}{2} = 4$; et sa troisième est à peine égale au résidu thermique de l'acide phosphorique (¹).

Les trois équivalents de base fixés sur l'acide cyanurique le sont donc à des titres très différents. Ce fait n'est pas isolé : MM. Berthelot et Louguinine ont montré en effet qu'il en était ainsi pour l'acide orthophosphorique : PO^4H^3 (¹). Le nom d'*acide mixte* qui a été créé pour rap-

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. IX, p. 26; 1876.



1 ^{er} équivalent de soude.....	+ 14,7	Cal
2 ^e »	+ 11,6	
3 ^e »	+ 7,3	
4 ^e »	+ 1,6	

avec



1 ^{er} équivalent.....	+ 13,4	Cal
2 ^e »	+ 12,8	
3 ^e »	+ 6,8	
4 ^e , 5 ^e et 6 ^e	0,0	

peler ces faits s'applique donc en tous points à l'acide cyanurique. On trouve même à ce propos, entre les deux acides envisagés, certaines analogies plus profondes qui paraissent de nature à préciser et à étendre le sens du mot *acide mixte*. Je veux parler de la façon dont se comportent les deux acides mixtes lorsque l'on fait agir, sur leurs solutions, deux alcalis différents dont l'un est l'ammoniaque. Dans l'un et l'autre cas, un alcali fixe protège l'acide contre l'action de l' AzH_3 , mais non contre l'action ultérieure d'un autre alcali fixe; autrement dit, une fois la neutralisation commencée par un alcali fixe, l'ammoniaque est impuissante à la compléter. On sait qu'il en va tout autrement avec les acides polybasiques normaux dont la chaleur de neutralisation ne dépend pas de l'état de saturation plus ou moins avancée de la molécule acide.

Étude des cyanurates.

J'ai complété l'étude de la neutralisation de l'acide cyanurique dissous par les bases dissoutes, en étudiant, à l'état solide, les combinaisons qui résultent des différents degrés de neutralisation. Dans le cas de la soude, les trois sels sont connus; avec la potasse, il m'a été impossible de réaliser le sel trialcalin solide; enfin, avec l'ammoniaque, je n'ai pu obtenir à l'état stable ni le composé diammoniacal, ni le composé triammoniacal.

Cyanurates de sodium.

1° Cyanurate monosodique hydraté :



Il se forme en quantité théorique par le mélange des solutions titrées bouillantes; on obtient par refroidissement de fines aiguilles soyeuses que l'on essore et sèche

à 100°-110°. Ce corps contient 13,42 pour 100 de Na : c'est donc le sel monohydraté (théorie 13,6 pour 100).

Les eaux-mères retiennent une notable quantité de ce sel qu'elles laissent déposer par évaporation à l'état pur (Na pour 100 : 13,66). J'ai mesuré la solubilité dans l'eau à 15° et à 20°; voici les résultats obtenus : à 15°, 50^{cc} de liqueur laissent déposer, par évaporation à sec,

$$\left. \begin{array}{l} 0^{\text{gr}}, 3177 \\ 0^{\text{gr}}, 3169 \end{array} \right\} \text{ Moyenne : } 0^{\text{gr}}, 3173 \text{ de cyanurate hydraté,}$$

soit

$$1 \text{ mol.} = 27^{\text{lit}} \text{ env.};$$

50^{cc} de liqueur saturée à 20° laissent déposer :

$$\left. \begin{array}{l} 0^{\text{gr}}, 3597 \\ 0^{\text{gr}}, 3596 \end{array} \right\} \text{ Moyenne : } 0^{\text{gr}}, 3597 \text{ de sel hydraté,}$$

soit

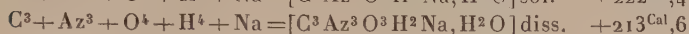
$$1 \text{ mol.} = 24^{\text{lit}}.$$

J'ai déterminé la chaleur de dissolution au moyen d'un échantillon tout à fait pur contenant 13,54 pour 100 de Na, par les expériences suivantes :

Dilution.	Tem- pérature.	Chaleur de dissolution moléculaire.	
1 mol. = 60 ^{lit}	15°	—8,83	} —8 ^{Cal} , 87
60	15,3	—8,92	
120	19,4	—8,78	} —8 ^{Cal} , 86
120	20	—8,90	
Moyenne.....		—8,86	

Les deux moyennes partielles sont identiques : la dilution n'a donc aucune action sur la chaleur de dissolution, ce qui revient à dire que la combinaison n'est pas dissociée par l'eau. On s'en rend compte également par des expériences directes de dilution : une solution de cyanurate monosodique (1 mol. = 30^{lit}) est amenée à une dilution

quadruple; le phénomène calorifique assez douteux n'a teint pas $0^{\text{Cal}}, 1$; il n'y a donc pas de dissociation. De ces expériences, on déduit



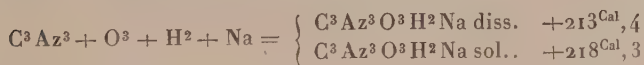
2° *Cyanurate monosodique anhydre* : $\text{C}^3 \text{Az}^3 \text{O}^3 \text{H}^3 \text{Na}$.

— On n'avait pas jusqu'ici signalé l'existence de ce corps : le sel hydraté retient énergiquement son eau de cristallisation; à l'étuve, sa teneur en Na reste invariable, même si on le chauffe à 130° – 140° . En faisant cristalliser plusieurs fois dans l'alcool le sel hydraté, sa teneur en Na s'élève un peu, mais très lentement; après trois cristallisations, elle a passé de 13,6 à 14,33 pour 100 seulement, au lieu de 15,23 pour 100. Je n'ai réussi à lui enlever toute son eau qu'en faisant passer un courant d'air sec sur le corps très finement pulvérisé, tamisé et maintenu à 120° – 130° . Un échantillon de 4^{gr}, 6575 a ainsi perdu, en deux jours, 0,502, au lieu de 0,496, et n'a plus changé de poids. Le dosage de Na a donné 15,11 et 15,23 (théorie 15,23 pour 100).

Ce corps reprend très rapidement son eau; on a donc bien obtenu le sel anhydre sans qu'il y ait eu altération. La chaleur de dissolution dans l'eau du sel anhydre est $-4^{\text{Cal}}, 91$, moyenne entre $-4,88$ et $-4,94$, à la dilution de $1^{\text{mol}} = 60^{\text{lit}}$.

Un autre échantillon de ce corps m'a servi à contrôler l'expérience précédente; à cet effet, il a été dissous dans la soude en excès, en donnant lieu à un dégagement de $+1^{\text{Cal}}$ par molécule; on en déduit, pour la chaleur de dissolution dans l'eau, le nombre $-4^{\text{Cal}}, 9$, établi directement.

De ces nombres résultent les suivants :

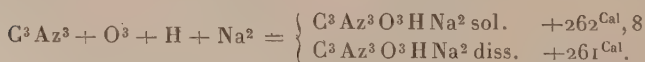


3° *Cyanurate disodique* : $C^3Az^3O^3HNa^2$. — On obtient ce corps en abandonnant à l'évaporation, à l'abri de l'acide carbonique de l'air, une solution contenant le sel trisodique; il se dépose lentement de petites aiguilles soyeuses qu'on sèche dans un courant d'air débarrassé d'acide carbonique, après les avoir lavées à l'alcool; malgré ces précautions, ce corps contient toujours un léger excès de Na; on a, en effet, trouvé 27,07 et 27,04 pour 100 de Na (théorie 26,58 pour 100). On peut également précipiter par l'alcool une solution concentrée contenant l'acide et la soude en proportions calculées; on obtient encore des cristaux, mais très petits, contenant 26,65 pour 100 de Na.

Ces deux échantillons, dissous dans l'eau à 20°, à la dilution de 1^{mol} = 30^{lit}, ont donné le même résultat : $-1^{Cal}, 79$ et $-1^{Cal}, 78$. La moyenne, $-1^{Cal}, 78$, représente la chaleur de dissolution moléculaire du sel étudié.

On peut étendre la solution sans provoquer de phénomène thermique, ce qui écarte toute idée de dissociation par l'eau. Le nombre précédent est vérifié par celui qui correspond à la dissolution dans la soude, soit $-0^{Cal}, 8$; ceci conduit en effet au nombre $+1^{Cal}, 7$ pour la chaleur de neutralisation de la troisième basicité de l'acide cyanurique.

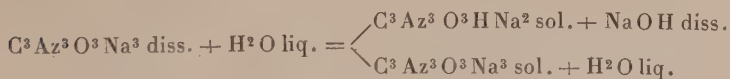
Des nombres précédents résultent les équations thermiques



4° *Cyanurate trisodique* : $C^3Az^3O^3Na^3$. — J'ai préparé ce sel en précipitant sa solution par de la soude concentrée; le précipité amorphe, séché à l'abri de l'acide carbonique, contient toujours un sensible excès de Na sous forme de carbonate : il fait légèrement effervescence avec les acides.

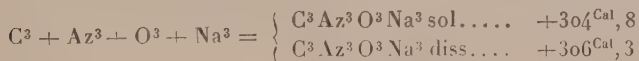
J'ai abandonné cette méthode après avoir remarqué qu'en évaporant une solution de soude moyennement concentrée, contenant un peu d'acide cyanurique : il se dépose peu à peu de beaux cristaux de sel trisodique, absolument exempts de carbonate. Mais le meilleur procédé consiste à précipiter par l'alcool, en très grand excès, une solution de 1^{mol} d'acide pour 3^{mol} de soude. On obtient ainsi le sel trisodique tout à fait pur : il contient 35,6 et 35,21 pour 100 de Na (théorie 35,38).

Cet échantillon m'a servi à mesurer la chaleur de dissolution dans l'eau, à la température de 21° et à la dilution de $1^{\text{mol}} = 30^{\text{lit}}$; on trouve $+1^{\text{Cal}},47$, moyenne entre 1,44, 1,49, 1,42 et 1,53. Les solutions de cyanurate trisodique sont stables en présence de l'eau ; on peut doubler et tripler leur volume, soit par de l'eau, soit par de la soude, et l'on ne constate que des phénomènes thermiques insignifiants. Et cependant on a vu qu'il est impossible de régénérer le cyanurate trisodique de ses solutions en les évaporant ; il semble naturel de faire intervenir l'hypothèse d'une dissociation ; mais elle n'est pas confirmée par l'expérience. D'ailleurs, la Thermochimie rend compte très naturellement de ce fait. On a, en effet, deux réactions possibles :



La première équation conduit à un dégagement de chaleur de $+0^{\text{Cal}},1$, tandis que la deuxième exige une absorption de $-1^{\text{Cal}},5$. Les prévisions thermiques sont donc en faveur de la première réaction ; et c'est elle, en effet, qui se produit.

J'indique, en terminant, les résultats relatifs à la chaleur de formation du sel étudié, solide ou dissous :



Cyanurates de potassium.

Je vais étudier ici les sels mono- et dipotassiques.

1° *Cyanurate monopotassique*. — S'obtient comme le sel correspondant de Na à l'état cristallisé et hydraté, $C^3Az^3O^3H^2K$, H^2O , comme le montrent les dosages de K qui donnent 21,07 et 21,3 pour 100 de K (théorie 21,16).

Ce sel est moins soluble encore que celui de Na; à 20°, sa solubilité est de 1^{mol} dans 30^{lit}.

Sa chaleur de dissolution, à 21° et à raison de 1^{mol} = 60^{lit}, est — 10^{Cal},85, moyenne entre — 10,87 et — 10,84.

Le sel anhydre s'obtient beaucoup plus facilement que le sel correspondant de Na; il suffit de chauffer à 130°, à l'air libre, le sel hydraté; on obtient un corps reprenant lentement son eau en quantité théorique et contenant 23,3 pour 100 de K (théorie 23,35).

Sa chaleur de dissolution est — 8^{Cal},57. De ces expériences, on déduit :

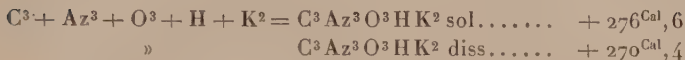
$$\begin{aligned} C^3 + Az^3 + O^3 + H^2 + K &= \begin{cases} C^3Az^3O^3H^2K \text{ sol.} & \dots\dots\dots + 226^{\text{Cal}},7 \\ C^3Az^3O^3H^2K \text{ diss.} & \dots\dots\dots + 218^{\text{Cal}},1 \end{cases} \\ C^3Az^3O^3H^2K \text{ sol.} + H^2O \text{ sol.} &= (C^3Az^3O^3H^2K, H^2O) \text{ sol.} \dots\dots + \end{aligned}$$

2° *Cyanurate dipotassique* : $C^3Az^3O^3HK^2$. — Le cyanurate dipotassique anhydre s'obtient, comme le sel correspondant de Na, par la précipitation alcoolique d'une solution en proportions calculées. Le dosage du K a donné 37,82 pour 100 (théorie 38,04).

Ce sel est très soluble dans l'eau; sa chaleur de dissolution à 20° et à raison de 1^{mol} = 30^{lit}, est — 6^{Cal},21 par molécule (moyenne entre — 6,21, — 6,22 et — 6,19).

Si l'on quadruple le volume pour ramener la dilution à la valeur qu'elle avait lors des expériences sur la neutralisation, on observe un dégagement de chaleur de + 6^{Cal},3, ce qui ramène la chaleur de dissolution, dans ces conditions, à — 5^{Cal},9.

On a donc



Malgré les nombreux efforts que j'ai tentés dans ce but, je n'ai pu obtenir le cyanurate tripotassique; ce sel ne se précipite pas en milieu très alcalin, pas plus qu'en milieu alcoolique; il ne se forme dans ce dernier cas que du sel dipotassique. Dans ces essais, j'ai pu recueillir quelques grammes d'un cyanurate cristallisé; mais ce corps ne contenait que 35,2 pour 100 de K, au lieu de 48,14 correspondant au sel trialcalin. Cette teneur en K est voisine de celle qui correspondrait au corps $\text{C}^3\text{Az}^3\text{O}^3\text{HK}^2, \text{H}^2\text{O}$ (théorie 34,97).

Cyanurate ammoniacal $\text{C}^3\text{Az}^3\text{O}^3\text{H}^2(\text{AzH}^4), \text{H}^2\text{O}$.

Les sels ammoniacaux sont plus difficiles encore à préparer que ceux de K, et je n'ai pu obtenir que le sel mono-ammoniacal hydraté, d'ailleurs très facilement, car il suffit d'évaporer une solution en proportions moléculaires d'acide et de base; celle-ci peut d'ailleurs être en excès sans pourtant participer à la réaction au delà de la formation du sel monobasique monohydraté.

Pour obtenir ces cristaux tout à fait purs, on les laisse séjourner dans une atmosphère desséchée par de la chaux. En présence d'acide sulfurique, ils perdent leur eau et une partie de leur ammoniacque; et à l'étuve ils perdent à la fois l'une et l'autre intégralement et se transforment en acide cyanurique anhydre; cette altération est déjà sensible après un chauffage modéré (50°) et maintenu seulement une heure.

Voici les analyses qui établissent ces faits :

L.

4

I. Échantillon séché sur CaO :

	Trouvé.		Théorie.
C.....	22,19	21,99	21,95
H.....	4,88	4,88	4,87
Az (Dumas) ..	34,3	»	34,14

II. Échantillon séché sur SO^4H^2 à température ordinaire :

C pour 100....	23,10	H pour 100....	4,45
----------------	-------	----------------	------

III. Échantillon chauffé deux heures à 100° :

C pour 100....	26,34	H pour 100....	3,24
----------------	-------	----------------	------

Ces derniers nombres se rapprochent tellement de ceux qui correspondent à l'acide cyanurique que j'ai été amené à prolonger l'expérience, ce qui m'a montré qu'on arrivait à l'acide générateur comme terme final. Premier exemple : $0^{\text{er}}, 3831$ de l'échantillon I a perdu à l'étuve $0^{\text{er}}, 0812$ et n'a plus varié (perte théorique $0,0817$). Deuxième exemple : $1^{\text{er}}, 5622$ perd $0,3306$ (théorie $0,3336$).

Je ne m'en suis pas tenu à ces concordances et j'ai analysé le produit obtenu : il contenait $27,81$ pour 100 de C et $2,38$ pour 100 de H, au lieu de $27,9$ et $2,32$.

Ce fait est très important, et c'est pourquoi je l'ai vérifié avec tant de soin; en effet, il constitue un procédé de dosage très simple des cyanurates ammoniacaux; dans la suite des nombreux essais que j'ai faits en vue de préparer les sels polybasiques, je l'ai souvent employé, et il m'a rendu de grands services. J'ai eu recours également à la méthode de Kjeldahl, qui transforme en sulfate d'ammoniaque non seulement l'azote basique, mais encore l'azote de l'acide, comme l'attestent les expériences suivantes :

1° Sur l'acide cyanurique pur

Az pour 100..... 32,74 au lieu de 32,55

2° Sur le sel monoammonique séché sur CaO.

Théorie.

Az pour 100..... 34,34 34,14

Par voie humide, j'ai rapidement constaté qu'il était impossible d'obtenir un sel contenant plus d'une molécule d'ammoniaque; en vase ouvert, l'excès de base disparaît quand on concentre les eaux; et en tubes scellés, on forme uniquement le sel monoammonique hydraté, qu'on trouve cristallisé dans les tubes avant même de les ouvrir.

Quand on fait passer un courant d' AzH^3 dans une solution ammoniacale d'acide cyanurique refroidie à -10° , il s'y dépose de petits cristaux qui sont le sel monobasique hydraté contenant 34,3 pour 100 d'azote.

J'ai alors essayé de faire entrer en combinaison l'ammoniac gazeux.

Le gaz AzH^3 ne se combine pas aux cyanurates monosodique et monopotassique; ces corps, finement pulvérisés, sont placés en couche très mince dans des nacelles disposées le long d'un tube où circule un courant de gaz; au bout d'une journée, ils n'ont pas changé de poids: ils n'ont donc rien fixé; l'acide partiellement saturé est entièrement soustrait à l'action de l'alcali volatil.

Si, au contraire, on fait passer le courant gazeux sur l'acide cyanurique sec et pulvérisé disposé comme plus haut, celui-ci fixe la base; il se produit un dégagement de chaleur appréciable à la main et le poids augmente sensiblement. Pour réaliser les meilleures conditions d'absorption, le gaz ammoniac a été préalablement refroidi ainsi que l'acide cyanurique qui devait l'absorber et j'ai établi dans tout l'appareil une pression de 20^{cc} de mercure. Dans cette expérience, $2^{\text{gr}}, 5928$ d'acide ont fixé :

Après six heures.....	0 ^{ur} ,2421	} de gaz ammoniac.
Après trois jours.....	0 ^{er} ,4864	

Au delà, les variations sont insignifiantes. Dans cette expérience on aurait dû fixer :

Pour faire le sel monoammoniacal...	0 ^{er} ,3407
» biammoniacal.....	0,6834
» triammoniacal.....	1,0251

Des pesées intermédiaires montrent que l'absorption est plus énergique au fur et à mesure que l'on multiplie les précautions propres à faciliter la combinaison (refroidissement, pression). Une fois l'équilibre atteint, je prélevais un échantillon aussi rapidement que possible; il contenait :

Az pour 100.....	38,69
Théorie pour {	
$C^3Az^3O^3H(AzH^4)^2$	42,94
$C^3Az^3O^3H^2(AzH^4)$	38,85

Il faut en conclure que le sel biammoniacal, partiellement formé et à grand'peine, se dissocie très rapidement à l'air libre; il donne d'abord le sel ammonique anhydre, lequel n'est guère plus stable, car au bout de quelques instants la teneur en Az a considérablement diminué; on perçoit l'odeur d' AzH^3 et l'on n'a plus en mains que de l'acide pur. On est ici en présence d'un cas très net de dissociation sur lequel l'influence de la température et de la pression due à l'un des éléments gazeux de la combinaison s'exerce à la façon habituelle.

J'ai essayé de faire les mesures relatives à cette dissociation et d'évaluer aux différentes températures la tension du gaz ammoniac. L'acide anhydre, mis en contact avec de l'ammoniac liquéfié, ne change pas d'aspect; en ouvrant après six jours et à la température de -20° le tube qui m'a servi, j'ai constaté que l'acide n'avait pas retenu trace d'ammoniac: son poids est resté invariable, et si l'on élève doucement la température, il ne se dégage pas de gaz.

La tension de dissociation est donc au moins de 760^{mm} à -20° .

Après l'échec de ces tentatives, j'ai dû renoncer à obtenir les cyanurates polyammoniacaux et j'ai fait de nouveaux efforts pour obtenir le sel monobasique anhydre.

2^{gr} , 2406 de sel hydraté pur, placés dans une atmosphère séchée par SO^4H^2 , diminuent lentement de poids; après huit jours, cette diminution est devenue presque insensible; un échantillon prélevé à ce moment est placé dans une atmosphère humide exempte d'ammoniaque; il augmente peu à peu de poids. Si cet échantillon, qui pesait 1^{gr} , 22, avait été du sel anhydre, il aurait dû regagner 0^{gr} , 1506; il n'a gagné que 0^{gr} , 1341. Le sel hydraté perd donc une grande partie de son eau; malheureusement, il perd aussi de l'ammoniaque; sa teneur en Az n'est, en effet, que 38,1 au lieu de 38,7. L'analyse élémentaire donne d'ailleurs une composition intermédiaire entre celle du sel monoammoniacal anhydre et celle de l'acide générateur.

	Acide.	Échantillon analysé.	Sel anhydre.
C pour 100...	27,90	22,84	22,09
H pour 100...	2,32	5,28	5,52
Az pour 100...	32,55	37,1	38,37

Il y a donc départ simultané d'ammoniac et d'eau; cette dernière, surtout, quittant la combinaison, on n'obtient qu'un mélange complexe de trois corps que la chaleur ramène finalement au poids voulu d'acide.

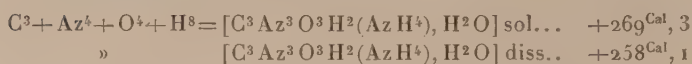
J'ai essayé de déshydrater le sel hydraté au moyen de l'alcool dans lequel il se dissout, très difficilement d'ailleurs; mais on ne lui enlève ainsi qu'une portion insignifiante de son eau de cristallisation.

J'ai donc dû borner mes recherches thermiques au cyanurate monoammonique hydraté $\text{C}^3\text{Az}^3\text{O}^3\text{H}^2(\text{AzH}^1), \text{H}^2\text{O}$. Ce corps est assez soluble dans l'eau; sa solubilité a été

déterminée par évaporation à sec d'une solution saturée à 12°,5. Il faut avoir soin que la liqueur ne contienne pas d'ammoniaque libre, car elle retient alors une plus grande quantité d'acide. A 12°,5, il faut environ 13^{lit},5 pour dissoudre 1 molécule de cyanurate monoammoniacal hydraté.

La chaleur de dissolution, mesurée entre 9° et 11°, à la dilution de 1 mol. = 15^{lit}, est -11^{Cal},21; moyenne entre -11,28, -11,13 et -11,21.

On déduit de ces mesures :



Le cyanurate monoammoniacal hydraté, étant composé uniquement d'éléments volatils, doit brûler complètement dans l'oxygène; il m'a paru intéressant de contrôler les nombres précédents par celui que donnerait la combustion calorimétrique de ce corps. L'inflammation ne se produit qu'en présence de camphre, et la combustion alors complète donne les résultats suivants :

Substance.	Chal. de comb. de 1 ^{gr} .	
0,9957	1802,1	^{cal}
0,6768	1779,05	
1,1150	1798,0	
Moyenne...	1799,0 par gramme,	
d'où l'on déduit		
	Vol. const.	Pr. const.
Chaleur de combustion moléculaire..	295 ^{Cal} , 15	294 ^{Cal} , 0
Chaleur de formation moléculaire...	»	264 ^{Cal} , 9

L'accord entre ce dernier nombre et le précédent, 269^{Cal},3, est très satisfaisant si l'on tient compte du nombre des déterminations et de la diversité des méthodes mises en œuvre.

Cyanurates d'argent.

J'ai mesuré la chaleur de formation des trois cyanurates d'argent en décomposant dans le calorimètre un poids connu du cyanurate sodique correspondant par l'azotate d'argent ou l'azotate d'argent ammoniacal dissous; ils se précipitent à l'état amorphe.

J'ai essayé de les obtenir purs et secs, mais leur dessiccation, même à température peu élevée, est toujours accompagnée d'une décomposition partielle. Par exemple, quand on ajoute à une solution de cyanurate trisodique une solution ammoniacale d'azotate d'argent, on obtient de suite un précipité granuleux très facile à laver; même après un séjour de trente heures dans le vide à 150°, la teneur en Ag n'a jamais dépassé 68 pour 100 (théorie : 72 pour 100); si l'on chauffe plus haut, ce corps se décompose; il devient insoluble dans les acides où il laisse un résidu noir. Mais il n'était pas nécessaire d'avoir le cyanurate triargentique à l'état sec : il fallait seulement s'assurer que le précipité formé était le cyanurate triargentique; à cet effet, j'ai dissous 0,1636 d'acide cyanurique dans la quantité correspondante de soude, puis je l'ai précipité par la solution de sel d'argent titrée; le précipité lavé et calciné, il reste de l'argent métallique : 0^{gr},4092 au lieu de 0^{gr},4106; ce précipité contient 71,7 pour 100 d'argent (théorie 72 pour 100). Les eaux-mères contiennent l'excès d'argent correspondant à la solution employée. Cette expérience établit bien qu'il se forme du cyanurate triargentique, et se prête facilement à la détermination de la chaleur de formation. Et elle s'applique aux deux autres cyanurates d'argent que l'on obtient également à l'état amorphe.

Cyanurate monoargentique $C^3Az^3O^3H^2Ag$.

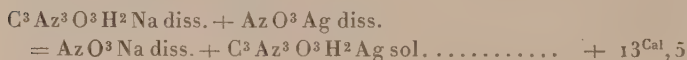
A une solution titrée de cyanurate monosodique (1 mol. = 33^{lit}, 8), j'ajoute la quantité théorique ou un très léger excès d'une solution titrée d' AzO^3Ag (1 mol. = 2^{lit}). Le précipité est recueilli sur filtre, puis calciné dans une capsule en platine; le résidu formé d' Ag métallique pèse

Première expérience...	0 ^{gr} , 4758	} Théorie : 0 ^{gr} , 4792.
Deuxième expérience...	0 ^{gr} , 4801	

Le précipité obtenu était donc bien le cyanurate mono-argentique $C^3Az^3O^3H^2Ag$.

Ag pour 100 trouvé... 45,54 et 45,85 (Théorie 45,75)

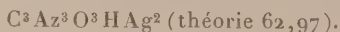
J'ai répété cette expérience dans un calorimètre sur 500^{cc} de solution de cyanurate monosodique; le phénomène rapporté à la molécule dégage 13^{Cal}, 5 (moyenne entre 13,55 et 13,45) :



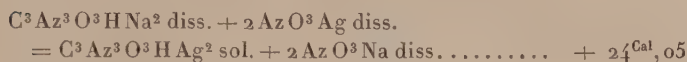
d'où

*Cyanurate diargentique* $C^3Az^3O^3HAg^2$.

La précédente méthode s'applique très bien au sel diargentique : 150^{cc} d'une solution de cyanurate disodique (1 mol. = 40^{lit}) reçoivent la quantité théorique d'azotate d'argent; le précipité formé, recueilli et lavé, donne, par calcination, 0^{gr}, 7996 d'argent (théorie 0,810). Le sel d' Ag ayant une teneur de 62,46, a donc bien la formule



La chaleur de formation se déduit du dégagement de chaleur $+24^{\text{Cal}},05$ (moyenne entre 23,95 et 24,36), correspondant à la double décomposition qui se produit entre le cyanurate disodique et l'azotate d'argent. On a



et, par conséquent,



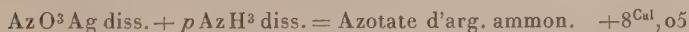
Cyanurate triargentique.

Quand on précipite une solution de cyanurate trisodique par l'azotate d'argent, le précipité obtenu a une teneur en Ag toujours trop faible par rapport à sa valeur théorique; elle ne dépasse jamais 70 pour 100 au lieu de 72 pour 100. Mais si, au lieu d'azotate d'argent, on emploie une solution ammoniacale de ce sel, le précipité est formé par du cyanurate triargentique pur, comme je l'ai montré tout à l'heure.

Cette réaction faite dans le calorimètre à la concentration suivante :



dégage $+7^{\text{Cal}},85$ (moyenne entre $7^{\text{Cal}},75$ et $7^{\text{Cal}},95$). J'ai mesuré la chaleur dégagée par la réaction de l'ammoniaque dissoute sur l' AzO^3Ag dissous :



Il en résulte que



Cyanurates de baryum.

J'ai préparé les cyanurates mono et dibarytiques en décomposant les cyanurates sodiques correspondants par

du chlorure de baryum ; on obtient ces sels à l'état hydraté sous forme de précipités cristallins très peu solubles dans l'eau. Quant au cyanurate tribarytique, il m'a été impossible de l'obtenir même avec de l'acétate de baryum ou avec du chlorure de baryum ammoniacal : on n'obtient que le sel dibarytique qui, insoluble dans l'eau, se précipite de suite et élimine l'acide cyanurique du champ de la réaction.

Cyanurate monobarytique hydraté ($C^3Az^3O^3H^2$)²Ba, 2H²O.

Ce corps, obtenu comme je viens de le dire, est séché à l'étuve à 100° ; il est en cristaux microscopiques blancs, contenant 31,7 pour 100 de baryum (théorie 31,93).

Sa chaleur de formation se déduit de sa décomposition par l'acide sulfurique ; on s'arrange de façon que l'acide cyanurique formé reste entièrement en solution : le phénomène, rapporté à la molécule, dégage 8^{Cal},92 (moyenne entre 9^{Cal},02 et 8^{Cal},82), ce qui conduit à l'équation de formation :



Cyanurate bibarytique hydraté ($C^3Az^3O^3H$)²Ba², 3H²O.

Ce sel, cristallisé comme le précédent, est obtenu très pur : il contient 46,47 pour 100 de Ba (théorie 46,90). Soumis à la même réaction que le cyanurate monobarytique (décomposition par l'acide sulfurique étendu), il donne, en employant les mêmes précautions, un dégagement de chaleur de 45^{Cal},8 (moyenne entre 45^{Cal},6 ; 45^{Cal},7 ; 46^{Cal},1). On en déduit immédiatement son équation de formation à partir des éléments



**Action des acides et, en particulier, de l'acide carbonique
sur les cyanurates.**

L'acide cyanurique est un acide faible, puisque sa neutralisation totale dégage environ $+13^{\text{Cal}}$, quantité à peine supérieure à la quantité de chaleur que dégage l'acide carbonique dissous s'unissant aux bases pour former des bicarbonates. On déduit des nombres précédents quelques conséquences simples, que l'expérience vérifie.

1° Les acides forts, comme HCl , AzO^3H , doivent déplacer l'acide cyanurique de ses combinaisons salines en raison de l'excès notable de leur chaleur propre de neutralisation sur celle de cet acide. J'ai souvent utilisé cette réaction pour régénérer l'acide cyanurique de ses sels; en raison de sa faible solubilité, il se précipite souvent à l'état cristallin.

2° L'action de l'acide carbonique moins énergique, se fait en deux phases. On sait que



La formation du sel trisodique dissous dégage $+12^{\text{Cal}}, 6$, tandis que celle du sel monosodique dégage seulement $+6^{\text{Cal}}, 1$; ces deux derniers nombres comprennent entre eux 11. Il en résulte que l'acide carbonique, assez énergique pour enlever l'alcali au cyanurate trisodique, sera impuissant à le lui enlever tout entier : le sel monosodique sera le terme de cette action. L'expérience facile à faire, confirme ces vues et l'on peut disposer les dilutions de façon que le cyanurate monosodique formé se précipite et échappe à l'action ultérieure de l'acide.

3° Car la comparaison des mêmes nombres montre que l'acide carbonique doit déplacer l'acide du sel monosodique dissous et mettre cette fois l'acide cyanurique en liberté; celui-ci doit donc se déposer; c'est ce qui a lieu.

De ces deux réactions, la première était connue; c'est en la discutant thermiquement que j'ai été amené à concevoir puis à réaliser la seconde.

*Décomposition progressive de l'acide cyanurique
par les alcalis.*

J'ai fait voir précédemment l'influence à peine sensible qu'exerce la dilution sur les chaleurs de dissolution des sels de K et de Na, ce qui revient à dire qu'ils ne sont pas sensiblement dissociés par l'eau. D'autre part, dans les expériences de neutralisation des solutions cyanuriques, on a vu qu'il y a toujours un résidu thermique très appréciable, c'est-à-dire que, lorsque la solution a reçu trois équivalents d'alcali, elle donne encore un phénomène thermique aux additions ultérieures d'alcalis. Ce résidu, très variable, s'élève parfois à 2^{Cal}, 5, d'autres fois à 0^{Cal}, 1 seulement. Ces anomalies m'ont conduit à penser qu'il se passait dans les solutions des phénomènes de décomposition progressive, et que le temps n'est pas indifférent à la valeur du résidu thermique. J'ai d'abord dû vérifier cette décomposition.

Dans une première expérience une solution cyanurique exempte d'ammoniaque est mise dans un cristalliseur au-dessus d'une solution de SO^4H^2 ; l'acide cyanurique reçoit une assez forte dose d'alcali et le tout est recouvert d'une cloche; au bout d'une heure, le réactif Nessler accuse la présence d'ammoniaque dans la solution sulfurique; et au bout d'une journée la présence d'ammoniaque peut être révélée par des moyens même beaucoup plus grossiers. La décomposition est donc certaine.

Dans une autre expérience, disposée de façon à mesurer la quantité d'alcali formée, 50^{cc} d'acide cyanurique (1 mol. = 120^{lit}) sont mis en présence de 10^{cc} d'acide sulfurique ($\text{SO}^4\text{H}^2 = 4^{\text{lit}}$). Après huit jours d'action de la

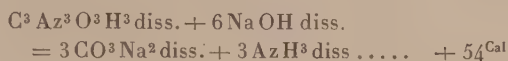
soude, il suffit de 8^{cc}, 74 de soude au $\frac{1}{2}$ pour saturer l'acide. On a donc

Acide employé. Ammoniaque formée.

0^{gr}, 0537

0^{gr}, 0107

soit 50 pour 100 du nombre théorique, 0^{gr}, 0212 calculé d'après la réaction suivante :



Elle rend compte de la formation d'alcali et montre que cette réaction étant fortement exothermique a de grandes tendances à se produire.

Pour me rendre compte de la vitesse de la décomposition, j'ai disposé en même temps deux expériences identiques, à la température ordinaire. Au bout de vingt-six jours, l'une des expériences arrêtées montre qu'il s'est formé 0^{gr}, 00255 de AzH³, soit le $\frac{1}{40}$ environ de la théorie. L'autre expérience arrêtée au bout de quatre mois montre qu'il s'est formé 0^{gr}, 012 d'ammoniaque, soit environ la moitié de la quantité théorique.

J'ai constaté que la chaleur accélère la décomposition ; 0^{gr}, 3493 d'acide, mis en solution, est bouilli avec de la soude, et l'ammoniaque résultante est reçue dans une solution acide titrée ; la quantité théorique qui peut se former est 0^{gr}, 1380. Voici les résultats observés :

	^h ^m		^{gr}
Après	1,30	il s'est formé.....	0,0076
»	3	»	0,0121
»	8	»	0,0365
»	21	»	0,0943

La décomposition est à peu près proportionnelle au temps et explique l'existence du résidu thermique de l'acide cyanurique.

Si ce résidu thermique observé est attribuable à l'influence décomposante des alcalis, il doit pouvoir être annulé en opérant rapidement, et, au contraire, exagéré en laissant un long intervalle entre chaque addition d'alcali. L'expérience justifie cette manière de voir.

Une solution monosodique récemment préparée reçoit séparément, mais à intervalles aussi rapprochés que possible, 3^{mol} de base :

1 ^{re} molécule dégage.....	^{Cal} +4,2
2 ^e »	+1,8
3 ^e »	+0,0

Il n'y a pas de résidu thermique. Le lendemain, une nouvelle addition de base donne lieu à un dégagement de +0^{Cal},25.

Voici, au contraire, une expérience conduite à dessein très lentement : les additions d'alcali ont lieu toutes les vingt minutes.

6 ^{Cal} ,74	4 ^{Cal} ,12	1 ^{Cal} ,71	0 ^{Cal} ,5	0 ^{Cal} ,1
1 ^{re} mol.	2 ^e mol.	3 ^e mol.	4 ^e mol.	5 ^e mol.

Trente-six heures après l'addition de la sixième molécule, la même solution reçoit, de vingt minutes en vingt minutes, une solution alcaline et dégage :

1 ^{Cal} ,14	0 ^{Cal} ,95	0 ^{Cal} ,4	0 ^{Cal} ,1
7 ^e mol.	8 ^e mol.	9 ^e mol.	10 ^e mol.

L'acide cyanurique est donc, comme l'acide cyanique, dont il est le polymère, décomposable par les alcalis en acide carbonique et ammoniaque. Cette décomposition est importante, car elle est tout à fait conforme à la formule de constitution d'un tricarbimide qu'on attribue à l'acide cyanurique. Quoiqu'elle commence immédiatement, cette décomposition est assez lente pour qu'on puisse la considérer comme étant sans influence sur les résultats donnés plus haut relativement aux chaleurs de neutralisation.

Avant de terminer ce Chapitre, je résumerai les principales conséquences que j'ai tirées des nombres précédents, relativement à la formule de constitution de l'acide cyanurique.

1° Chaleur de formation mesurée directement : 166^{Cal} ,4.

2° Chaleur de formation déduite de celle du chlorure cyanurique et du module de remplacement d'un Cl par un OH (54^{Cal} environ) : 167^{Cal} , se rapportant à l'acide : $\text{C}^3\text{Az}^3(\text{OH})^3$.

3° Chaleur de formation déduite de l'étude des éthers cyanuriques : 168^{Cal} , se rapportant à un acide triimidé : $\text{O}^3\text{C}^3(\text{AzH}^3)$.

Ces trois nombres coïncident presque exactement, et je suis conduit, comme dans le cas de l'acide cyanique, à conclure qu'il n'y a qu'un seul acide cyanurique pouvant servir de générateur à deux séries parallèles de composés isomères différents.

Cyamélide.

La cyamélide est le résultat de la polymérisation spontanée de l'acide cyanique; on ne connaît pas son état de condensation moléculaire et les méthodes de détermination de cette quantité échouent à cause de l'insolubilité de la cyamélide dans tous les dissolvants cryoscopiques.

Je me suis proposé de mesurer la chaleur de formation de ce corps pour la comparer à celle de l'acide cyanurique, polymère probablement moins condensé de l'acide cyanique. La cyamélide dont je me suis servi a été obtenue en broyant du cyanate de potassium avec de l'acide oxalique et en extrayant à l'eau bouillante, puis à l'eau alcaline ou acide, tous les produits solubles. La portion insoluble est desséchée d'abord à 100° , puis à 130° dans le vide jusqu'à poids constant. Ce corps amorphe, blanc, insoluble dans tous les dissolvants, sauf SO^4H^2 concentré, est de la cyamélide à un état de pureté suffisant. J'y ai dosé l'Az par la méthode de Dumas ainsi que le C et l'H :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	27,52	27,9
Hydrogène	2,49	2,32
Azote (Dumas).....	33,07	32,55

La cyamélide brûle très bien dans la bombe calorimétrique à condition qu'elle soit enflammée par un corps auxiliaire, qui était ici le collodion. Voici les résultats obtenus :

Poids de cyamélide.	Ch. de comb. rapp. à 1 ^{er} .
0,4705	1629,5 ^{cal}
0,6273	1638,3
Moyenne par gramme.....	1633,9

De ces résultats, on déduit :

	Vol. const.	Pr. const.
Chaleur de combustion par gramme....	1633 ^{cal} ,9	1633 ^{cal} ,8
» de formation » »	»	1362 ^{cal} ,5

Si l'on se reporte aux résultats précédemment établis, on voit que la chaleur de formation de 1^{er} d'acide cyanurique est

A pression constante..... 1289^{cal},8

Ces nombres contiennent une vérification importante du principe du travail maximum : la cyamélide se forme toujours par la polymérisation de l'acide cyanique, sans que jamais celle-ci engendre de l'acide cyanurique. Des deux réactions, c'est en effet la première qui est la plus exothermique. Voici également les nombres relatifs à la chaleur de polymérisation de 43^{er} d'acide cyanique se transformant

En acide cyanurique.....	30 ^{Cal} ,4
En cyamélide	33 ^{Cal} ,5

CHAPITRE IV.

CYANAMIDE. — DICYANDIAMIDE. — CYANURAMIDE.

Cyanamidé $\text{C Az}^2\text{H}^2$.

Le cyanamide est un corps très important, à cause de ses relations avec le cyanate d'ammoniaque et l'urée. On sait en effet, par les travaux de Bamberger, Smolka et Friedrich ⁽¹⁾ que ce corps a pour formule $\text{CAz}(\text{AzH}^2)$ et que c'est par conséquent un véritable amide, qui doit présenter avec le cyanate d'ammonium les mêmes relations qui existent d'ordinaire entre un sel ammoniacal et un amide.

Au point de vue particulier qui m'occupe le cyanamide présente la propriété intéressante de donner, non pas un, mais deux polymères bien définis : le dicyandiamide qui a un poids moléculaire double et le cyanuramide dont la molécule est triple de celle du corps générateur.

Le procédé de préparation qui m'a paru le plus commode est celui qui consiste à désulfurer la sulfo-urée, à l'aide de l'oxyde de mercure. L'opération, même faite sur une centaine de grammes de CSAz^2H^3 , réussit bien en suivant les indications de Drechsel ⁽²⁾; les différentes phases en sont d'ailleurs très faciles à suivre; mais on n'obtient ainsi que le produit dissous. On évapore aussi rapidement que possible, puis on laisse refroidir dans une atmosphère sèche. Pendant cette opération, même quand on acidule la solution, il se forme toujours une certaine quantité de dicyandiamide. Pour purifier le cyanamide, j'ai substitué au procédé de dissolution dans l'éther, la méthode suivante : la masse fondue est filtrée au travers d'un tampon de coton qui retient les produits polymérisés et les

(1) *Berichte*, 1890, p. 1850.

(2) DRECHSEL, *Journal f. prak. Chemie*, 2^e série, t. XI, p. 298.

corps étrangers solides, et laisse passer le cyanamide qu'on reçoit dans une atmosphère desséchée où il se solidifie. On obtient ainsi un produit blanc cristallisé, fondant, à 40°, en un liquide limpide légèrement jaunâtre; ce corps est totalement soluble dans l'éther, preuve qu'il est débarrassé de dicyandiamide. Voici les analyses que j'ai faites de ce corps avant de l'employer à des mesures calorimétriques.

Dosage d'Az (méthode Dumas) : 66,83 et 66,81 (Théorie 66,66).

Avant de déterminer sa chaleur de combustion, j'ai mesuré son poids moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique :

Dissolvant.....	153 ^{gr} , 1
Cyanamide.....	1,9177
Abaissement du point de fusion.....	1°, 13

Ce qui donne 43,2 (théorie 42).

Le cyanamide brûle très bien dans la bombe calorimétrique; mais, en raison de l'extrême rapidité avec laquelle il absorbe l'humidité, il faut l'isoler de l'atmosphère de la bombe; j'y ai réussi en enveloppant le corps à brûler dans un sac en coton-poudre, fabriqué avec du collodion et fermé avec soin; ainsi protégé, le cyanamide est resté un quart d'heure sans changer de poids et l'expérience n'avait pas besoin d'être prolongée au delà de ce terme. Voici les résultats observés :

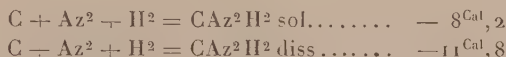
Cyanamide :	Cal	cal	} Moyenne : 4090 ^{cal} par gramme.
	1,3588	4090,6	
	1,2075	4069,04	
	1,4125	4097,62	
	0,9602	4102,8	

On déduit :

	Vol. const.	Pr. const.
Chaleur de combustion moléculaire. .	Cal 171,78	Cal 171,5
Chaleur de formation moléculaire. . .	—8,48	—8,2

Le cyanamide est donc un composé endothermique; sa formation n'a lieu que grâce à des réactions simultanées qui rendent l'ensemble positif. Cette propriété correspond à la grande instabilité du cyanamide, qui se manifeste par une tendance très marquée à se polymériser en dégageant de la chaleur.

J'ai mesuré la chaleur de dissolution dans l'eau du cyanamide. De nombreuses expériences faites à la température de 12° à 15° à des dilutions variant entre $1^{\text{mol}} = 7^{\text{lit}}$ et $1^{\text{mol}} = 15^{\text{lit}}$, m'ont donné des résultats concordants, dont les extrêmes sont $-3^{\text{Cal}}, 67$ et $-3^{\text{Cal}}, 55$ et dont la moyenne adoptée pour mesure du phénomène est $-3^{\text{Cal}}, 6$. On a donc

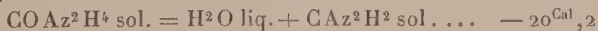


Il est à remarquer que c'est surtout en solution aqueuse que le cyanamide est instable; d'où la nécessité de l'isoler rapidement par évaporation. Les nombres que je viens d'indiquer permettent d'établir l'équation thermique correspondant à la formation du cyanamide :



C'est le résultat que j'annonçais plus haut.

Il semble qu'on peut préparer facilement le cyanamide par déshydratation de l'urée; en réalité, on n'y arrive qu'en chauffant l'urée avec du sodium, c'est-à-dire en employant un moyen très énergique (1). Ceci est conforme aux indications thermochimiques, car on voit facilement que



La chaleur de dissolution du cyanamide, dans les acides

(1) FENTON, *Chem. Soc.*, t. XLI, p. 262.

étendus et notamment dans l'acide chlorhydrique, est exactement la même qu'en milieu neutre; j'ai trouvé les nombres $-3^{\text{Cal}},56$ et $-3^{\text{Cal}},57$. Les acides étendus sont donc sans action sur le corps étudié; ce dernier n'a donc pas de propriétés basiques dans les conditions de cette expérience.

La combinaison du cyanamide avec les alcalis se fait au contraire très bien à l'état dissous. La dissolution du corps solide dans la potasse étendue donne lieu à un faible dégagement de chaleur; il y avait donc lieu, après l'avoir constaté, de mesurer le phénomène de la neutralisation.

1° *Potasse*. — A la solution de cyanamide dans l'eau on ajoute de la potasse équivalent à équivalent :

Premier équivalent de K OH	$\left. \begin{array}{l} +3^{\text{Cal}},71 \\ +3^{\text{Cal}},73 \end{array} \right\}$	Moyenne $+3^{\text{Cal}},72$
Deuxième équivalent de K OH	$+0^{\text{Cal}},1$	environ
Excès de K OH		Effet therm. nul.

En ajoutant d'un seul coup de la potasse en excès, on dégage $+3^{\text{Cal}},9$.

Les nombres précédents sont vérifiés par ceux que donne la dissolution du produit solide dans l'alcali dissous : $+0^{\text{Cal}},17$ et $0^{\text{Cal}},23$, moyenne $0^{\text{Cal}},2$, ce qui donne pour la chaleur de neutralisation des deux liqueurs : $+3^{\text{Cal}},8$.

2° *Soude*. — Les résultats sont tout à fait les mêmes :

Première molécule de soude	$+3^{\text{Cal}},55$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\}$ Total : $3^{\text{Cal}},6$
Deuxième »	$+0,05$	
Troisième »	$+0,00$	

La dissolution du produit solide ne donne lieu à aucun phénomène thermique; la neutralisation dégage donc $+3^{\text{Cal}},6$.

3° *Ammoniaque*. — Les résultats ne présentent avec ceux qui précèdent que les différences habituelles. Le cyanamide solide dissous dans l'ammoniaque absorbe

seulement $-2^{\text{Cal}}, 21$ au lieu de $-3^{\text{Cal}}, 6$; c'est donc que la neutralisation a dégagé $+1^{\text{Cal}}, 38$.

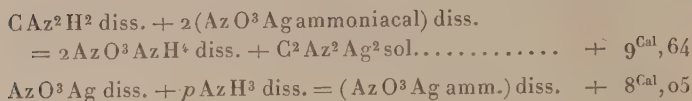
Le cyanamide en solution aqueuse se comporte donc comme un acide monobasique dont l'énergie serait comparable à celle de l'acide cyanhydrique; néanmoins, il peut donner des dérivés bimétalliques dont j'étudierai tout à l'heure un exemple; mais on sait que le dérivé disodique, par exemple, est décomposé par l'eau qui le ramène à l'état de sel monométallique, et ceci concorde avec les données numériques déterminées plus haut.

*Combinaison argentique du cyanamide :
l'argent-cyanamide.*

Parmi les dérivés métalliques du cyanamide, la combinaison argentique est une des plus caractéristiques; c'est un réactif du cyanamide qui donne un précipité jaune quand on fait agir sur lui une solution d' AzO^3Ag ammoniacal. On sépare, par filtration, ce précipité des eaux-mères et on le sèche à température aussi basse que possible, c'est la combinaison biargentique CAz^2Ag^2 ; mais elle n'est presque jamais pure et sa teneur en Ag ne dépasse guère 82 pour 100, théorie 84,37. Pour obtenir le produit pur, on met en suspension dans l'eau froide le produit brut et on le décompose à froid par un excès d'acide azotique. La liqueur filtrée est précipitée peu à peu par de l'ammoniaque; en répétant plusieurs fois ce traitement, on a du cyanamide d'argent chimiquement pur. La teneur en Ag de celui dont je me suis servi, évaluée par la transformation en AgCl , s'élève à 84,20 et 84,1 pour 100, théorie 84,37.

Pour déterminer la chaleur de formation, j'ai employé les deux méthodes suivantes : 1° synthèse comme dans la préparation; 2° dissolution dans un acide étendu.

Dans le premier cas, les deux réactions suivantes :



conduisent au résultat cherché :

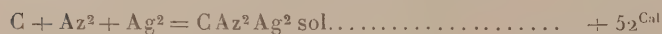


Dans la deuxième série d'expériences, je me suis servi d'acide chlorhydrique.

Quand on fait réagir à froid un excès d'acide étendu sur CAz^2Ag^2 , celui-ci est entièrement décomposé; la liqueur est tout à fait limpide et tout l'Ag passe à l'état de chlorure, car l'acide azotique même bouillant n'enlève pas la moindre trace d'argent au précipité qui se forme de suite. La décomposition est donc intégrale et rapide; elle se prête très bien à des mesures calorimétriques : elle dégage $+19^{\text{Cal}},25$ (moyenne entre 19,1; 19,32 et 19,33) :



D'où l'on déduit l'équation de formation



Ce dernier nombre est plus élevé que le précédent; mais on voit facilement que c'est lui qui a le plus de chances d'être exact, car le premier nombre -50^{Cal} , déduit de la synthèse, résulte d'expériences plus complexes. Le dernier nombre -52^{Cal} , au contraire, déduit d'une décomposition intégrale, est déterminé avec rigueur et mesure la chaleur de formation. Ce chiffre s'accorde avec les propriétés explosives du composé étudié; celui-ci, chauffé à l'air libre, se décompose violemment bien avant 200° . J'ai voulu voir s'il en serait ainsi en l'absence d'oxy-

gène: un poids connu de CAz^2Ag^2 fut enfermé dans un tube scellé où j'avais fait le vide; ce tube fut porté par degrés successifs à 360° ; le corps ne manifestait aucune trace d'altération malgré un séjour de plusieurs heures à cette température et à un certain nombre de températures inférieures; son poids n'a pas varié et sa teneur en Ag est restée fixe. Ce même échantillon se détruit violemment à l'air libre, grâce sans doute à la chaleur dégagée par la combustion du carbone, laquelle porte à $+146^{\text{Cal}},3$ le phénomène thermique correspondant à cette destruction.

Dicyandiamide (CAz^2H^2)².

Le dicyandiamide $\text{C}^2\text{Az}^4\text{H}^4$ se produit à partir du cyanamide quand on évapore une solution aqueuse de ce dernier corps surtout en présence d'ammoniaque. Il se dépose peu à peu des lamelles cristallines qui n'ont plus du tout les propriétés du corps générateur; elles ne donnent plus avec l'azotate d'argent ammoniacal le précipité jaune caractéristique du cyanamide; au bout de trois ou quatre heures et, s'il y a lieu, après quelques évaporations successives, la polymérisation est totale et le rendement est théorique. Il suffit de faire cristalliser dans l'eau le produit brut ainsi obtenu pour avoir le dicyandiamide pur; avec quelques précautions, on l'obtient sous forme de lamelles rectangulaires magnifiques de plusieurs centimètres de longueur sur 3^{mm} ou 4^{mm} de largeur; ce corps fond à 205° .

Voici les résultats des analyses auxquelles il a été soumis :

Dosage d'azote (Dumas), et dosages de C et H.

	Trouvé.		Calculé.
C.....	28,62	28,67	28,57
H.....	4,85	4,79	4,79
Az.....	66,85	»	66,66

Avant de faire les déterminations calorimétriques sur ce corps, j'ai évalué son poids moléculaire par la méthode cryoscopique dans l'acide acétique :

Poids de dissolvant.....	100 ^{gr}
Poids de dicyandiamide.....	1 ^{gr} ,7139
Abaissement du point de congélation..	0°,8

soit

$$M = 83,5.$$

Théorie : 84

Le dicyandiamide brûle très bien dans la bombe calorimétrique sans l'intermédiaire d'aucun combustible auxiliaire.

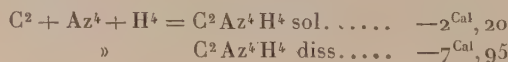
Voici les résultats obtenus :

	Par gramme.
1,4483.....	3923 ^{cal} ,21
0,9986.....	3912,8
1,2697.....	3926,7
Moyenne.	3920,9

d'où l'on déduit :

	Vol. constant.	Pr. constante.
Chaleur de combustion moléculaire.	329 ^{Cal} ,35	328 ^{Cal} ,73
Chaleur de formation moléculaire...	»	—2 ^{Cal} ,23

En vue de mesurer la chaleur de dissolution dans l'eau, j'ai dû évaluer la solubilité du dicyandiamide; à 15°, il faut environ 4^{lit},5 d'eau pour dissoudre 1 molécule. La chaleur de dissolution s'élève à —5^{Cal},77 (moyenne entre —5,76 et —5,77). On a donc

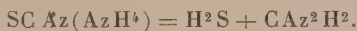


Cyanuramide ou mélamine ($\text{C Az}^2 \text{H}^2$)₃.

C'est le polymère triple du cyanamide; on peut l'obtenir à partir de ce dernier corps en provoquant sa polymérisation à température élevée : il suffit de chauffer le

cyanamide et le phénomène s'accompagne d'une élévation sensible de température et même d'une légère explosion; mais ce procédé n'est pas pratique et je ne l'ai utilisé que pour identifier le corps ainsi obtenu directement avec celui que j'ai préparé en plus grande quantité par le procédé suivant.

On chauffe à 250° un mélange de sulfocyanate de potassium et de sel ammoniac; il se fait sans doute du sulfocyanate d'ammoniaque qui se décompose en dégageant de grandes quantités de H^2S . Le produit brut ainsi obtenu est bouilli avec de l'eau et les eaux de ce traitement donnent, par évaporation, de la mélamine impure. Le rendement est toujours faible, car il se produit en même temps un corps blanc amorphe : le mélam, qui résiste au traitement à l'eau bouillante, même alcaline, et sur lequel je reviendrai tout à l'heure, car ce corps peut donner naissance à de la mélamine. Celle qu'on obtient par le premier traitement provient sans doute de la polymérisation ignée du cyanamide formé d'après la réaction



On ne trouve pas trace de ce dernier corps; mais on sait que l'on se trouve dans des conditions où il se polymérise en mélamine.

Le cyanuramide brut est purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau; il est alors en gros cristaux incolores. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	28,42	28,52
Az.....	67,06 (Dumas)	66,66
H.....	4,71	4,76

Le cyanuramide, très soluble à chaud dans l'eau, l'est beaucoup moins à froid : à 15°, 1^{lit} d'eau dissout 0^{gr}, 29 de mélamine, soit 1 mol. = 43^{lit}, 5. La chaleur de disso-

lution à la même température et pour une dilution de 1 mol. = 50^{lit}, est $-5^{\text{Cal}},05$ (moyenne entre $-5,04$ et $-5,06$).

Le cyanuramide brûle complètement dans la bombe calorimétrique et avec la plus grande facilité; voici les résultats :

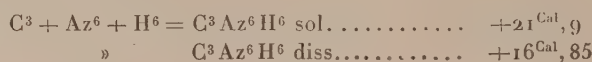
Poids de cyanuramide....	$\left\{ \begin{array}{l} 0,9816 \\ 1,4905 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3721,39^{\text{cal}} \\ 3721,46 \end{array} \right.$	par gramme.
Moyenne.		3721,4	$\left\{ \begin{array}{l} \text{pour la com-} \\ \text{bustion de } 1^{\text{gr.}} \end{array} \right.$

Donc

Vol. constant. Pr. constante.

Chaleur de combustion moléculaire.	$468^{\text{Cal}},9$	468^{Cal}
Chaleur de formation moléculaire...	»	$+21^{\text{Cal}},9$

ce qu'on peut écrire



La mélamine est un corps monobasique dont les sels sont stables en présence de l'eau; j'ai déterminé la basicité de ce corps vis-à-vis de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique.

1° *Neutralisation par HCl*: $\text{C}^3\text{Az}^3\text{H}^6 = 50^{\text{lit}}$; $\text{HCl} = 2^{\text{lit}}$.

Dans une première série, la solution basique reçoit l'acide par demi-équivalents :

	I.	II.	Moyennes.
	^{Cal}	^{Cal}	^{Cal}
Premier demi-équivalent.....	$+3,42$	$3,47$	$3,45$
Deuxième »	$+3,26$	$3,40$	$3,33$
Troisième »	$+0,5$	$+0,3$	$+0,4$
Quatrième »	$+0,0$	$0,0$	»

La neutralisation dégage donc $+6^{\text{Cal}},78$ à la première molécule d'acide et $+0^{\text{Cal}},4$ à la suivante.

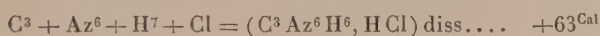
Dans une seconde série la base reçoit l'acide, équiva-

lent à équivalent, à la même dilution que précédemment :

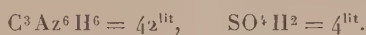
	I.	II.	Moyennes.
	Cal	Cal	Cal
Première molécule de HCl....	6,75	6,83	6,79
Deuxième »	0,4	0,37	0,38
Troisième »	0,0	0,0	»

Si, enfin, on ajoute d'un seul coup un grand excès d'acide, on obtient un dégagement de chaleur de $+6^{\text{Cal}},9$.

Ces nombres qui définissent la basicité de la mélamine, vérifient bien que c'est un corps monobasique dont le chlorhydrate est légèrement dissocié par l'eau; mais il suffit que l'eau soit acidulée pour que la dissociation cesse. On peut écrire l'équation de formation



2° *Neutralisation par l'acide sulfurique :*



L'acide est introduit dans la solution de mélamine en excès : il se produit un dégagement de chaleur de $+13^{\text{Cal}},22$, dont la moitié représente la basicité de la mélamine vis-à-vis de l'acide employé, soit $6^{\text{Cal}},61$.

Dans une autre série d'expériences, c'est l'acide qui est maintenu en excès; le dégagement de chaleur est le même, $+13^{\text{Cal}},3$.

La dilution ne paraît pas influencer sur le phénomène, car si l'on neutralise une solution beaucoup plus étendue (1 mol. = 100^{lit}) on obtient les mêmes résultats : $6^{\text{Cal}},7$ et $6^{\text{Cal}},6$.

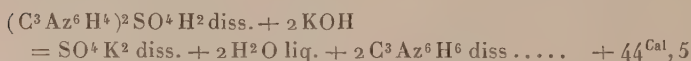
La moyenne de tous ces nombres représente la basicité de la mélamine dissoute vis-à-vis de l'acide sulfurique; soit $6^{\text{Cal}},64$, d'où l'on déduit l'équation de formation



La mélamine est donc, d'après ce qui précède, une base faible si on la compare aux alcalis ou aux oxydes des métaux alcalino-terreux qui dégagent, en se combinant aux acides envisagés, deux fois plus de chaleur qu'elle. Son énergie basique est comparable à celle de l'oxyde de plomb vis-à-vis de l'acide carbonique ou des acides organiques (6^{Cal} , 6 environ) et elle est supérieure à celle de l'hydrate de sesquioxyde de fer.

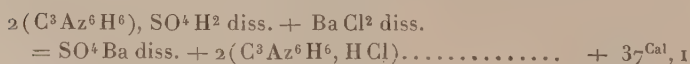
Le nombre indiqué plus haut pour la chaleur de formation du sulfate de mélamine dissous, présente une grande importance, car c'est sur lui que reposent les expériences d'identification des mélamines de diverses provenances; j'ai eu soin de le contrôler par deux expériences :

1° Une solution de sulfate de mélamine est traitée par la quantité correspondante de potasse; la dilution est calculée de façon que la base organique reste dissoute; on constate que



ce qui donne, pour le nombre à vérifier, la valeur 230^{Cal} , 7.

2° Une solution de sulfate de mélamine reçoit la quantité correspondante de BaCl^2 ; elle dégage $+37^{\text{Cal}}$, 1.



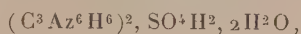
d'où l'on déduit, pour la quantité cherchée, le nombre 230^{Cal} .

Je prendrai pour chaleur de formation du sulfate, la moyenne, soit 230^{Cal} , 4.

Outre les échantillons de cyanuramide préparés comme je l'ai dit tout à l'heure, soit par polymérisation directe du cyanamide, soit sans passer par l'intermédiaire de ce dernier corps, j'en ai préparé un troisième, à partir du mélam, ce résidu insoluble qu'on obtient dans le trai-

tement par la chaleur du sulfocyanate d'ammoniaque.

Le mélam $C^6H^3Az^{11}$, chauffé pendant quelque temps avec SO^4H^2 se transforme en sulfate de mélamine (¹); pour obtenir ce dernier corps, on coule la préparation dans l'alcool; il se fait un précipité qu'on épuise à l'eau bouillante et qu'on purifie par cristallisations successives: c'est le sulfate de mélamine hydraté



dont voici l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
SO^4H^2 pour 100	25,61	25,39

Ce sulfate est très peu soluble dans l'eau; il ne se dissout guère, à la température de 15° , qu'à raison de 1^{mol} dans 300^{lit} ; malgré cela, on peut employer sa solution et répéter dans le calorimètre, l'expérience de neutralisation par un alcali, ou celle de la précipitation par un sel de Ba; dans les deux cas, on retrouve identiquement les résultats obtenus avec le sulfate de mélamine d'autres provenances. Je crois suffisante cette vérification de l'existence d'une seule mélamine, laquelle est bien d'ailleurs, comme on l'admet généralement, le polymère triple du cyanamide.

Comparons les chaleurs de formation et les chaleurs de combustion de l'acide cyanurique à celles du cyanuramide. La différence des chaleurs de formation est

$$48^{Cal}, 61 \times 3;$$

celle des chaleurs de combustion est $-82,6 \times 3$.

Si on fait la même comparaison pour les acides et les amides organiques, deux à deux correspondants, on trouve comme nombres analogues :

$$\begin{array}{rcl} 36^{Cal} & \text{environ pour les chaleurs de formation,} & \\ -72^{Cal} & \text{»} & \text{»} \quad \text{de combustion.} \end{array}$$

(¹) JÄGER, *Berichte*, t. IX, p. 1554.

Ces nombres diffèrent notablement de ceux qui caractérisent le cas que j'envisage ici; ceci manifeste nettement l'écart qu'il y a entre l'acide cyanurique et le type acide organique.

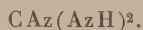
Envisageons maintenant le phénol et l'aniline, qu'on peut, à un certain point de vue, regarder comme dérivant l'un de l'autre par la même substitution hypothétique, qui fait passer l'acide cyanurique à l'état de triamide; les différences correspondantes sont :

$$\begin{array}{ll} 45^{\text{Cal}},7 & \text{pour les chaleurs de formation,} \\ - 82^{\text{Cal}},5 & \text{» de combustion.} \end{array}$$

Ces nombres sont voisins de ceux que j'ai indiqués plus haut et on trouve là un rapprochement entre la fonction de l'acide cyanurique et celle du phénol; on a déjà vu que les chaleurs de neutralisation de ces deux corps sont assez voisines.

Si l'on fait, au contraire, le même rapprochement pour l'acide cyanique (en adoptant le nombre très probable $+ 25^{\text{Cal}}$ pour la chaleur de formation), et l'amide cyanique ou cyanamide, on trouve $+ 33^{\text{Cal}}, 2$ pour la différence des chaleurs de formation, ce qui rapproche l'acide cyanique des acides propionique, butyrique, oxalique, etc..., caractérisés par un nombre voisin de ce dernier. D'ailleurs, la chaleur de neutralisation de l'acide cyanique dissous $+ 12^{\text{Cal}}, 2$, est du même ordre de grandeur que celle des acides envisagés, $+ 13^{\text{Cal}}$ environ.

On peut regarder ce fait comme donnant un argument sérieux en faveur de la formule



On a aussi les éléments nécessaires pour comparer entre elles les chaleurs de combustion des composés chlorés et des composés amidés correspondants de la série

étudiée avec les corps analogues de séries différentes. Il a été établi :

$$\left. \begin{array}{ll} \text{Chal. de comb. de Cy}^3\text{Cl}^3 \dots & 292^{\text{Cal}}, 4 \\ \text{» de C}^3\text{Az}^6\text{H}^6 \dots & 468^{\text{Cal}}, 0 \end{array} \right\} \text{Diff. } 175^{\text{Cal}}, 6 = 58,5 \times 3.$$

J'ai eu l'occasion de faire remarquer que la chaleur de combustion de l'amide acétique surpasse celle du chlorure de $+50^{\text{Cal}}, 4$, et que ce module de substitution s'applique également au chlorure cyanurique et au chlorocyanamide $\text{C}^3\text{Az}^3\text{Cl} (\text{AzH}^2)^2$; on est amené, dans le cas présent, par la différence des chiffres, à une conclusion différente : à savoir qu'on ne peut considérer le cyanuramide comme résultant du remplacement des 3Cl du chlorure cyanurique par 3AzH^2 . Dans la série cyanique, le module de la substitution envisagé est sensiblement inférieur; on a, en effet :

$$\left. \begin{array}{ll} \text{Chal. de comb. de CyCl} \dots & 126^{\text{Cal}}, 1 \\ \text{» de CyAzH}^2 \dots & 171^{\text{Cal}}, 5 \end{array} \right\} \text{Différence } 45^{\text{Cal}}, 4.$$

De ce qui précède, il résulte qu'on ne peut envisager, au point de vue thermique, le cyanuramide comme un corps triamidé; et ceci s'accorde très bien avec ses propriétés de corps monobasique.

De la chaleur de formation du cyanuramide, j'espérais déduire la chaleur de formation du sel triammoniacal de l'acide cyanurique. On sait, en effet, que la chaleur d'hydratation d'un amide, avec formation du sel ammoniacal correspondant, est un nombre constant et voisin de $+2^{\text{Cal}}$. La chaleur de formation du cyanurate triammoniacal solide aurait été environ 239^{Cal} , mais ce nombre ne paraît pas établi avec certitude.

D'après les mêmes considérations, celle du cyanate d'ammonium solide serait $+64^{\text{Cal}}, 1$, et ce nombre a beaucoup de chances d'être exact.

CHAPITRE V

NITRILES ET LEURS POLYMÈRES.

Les nitriles ont été étudiés au point de vue thermique par MM. Berthelot et Petit, qui ont déterminé la chaleur de formation d'un certain nombre de ces corps : nitriles formique, acétique, propionique, ..., malonique, succinique, etc. J'ai cherché à obtenir les polymères triples de ces corps : ils se préparent par polymérisation directe avec formation simultanée d'un cyanure alcalin et d'un carbure d'hydrogène. Mes recherches ont porté sur le cyanure de méthyle ou acétonitrile et sur son homologue supérieur, le propionitrile. Je rappelle donc les constantes thermiques de ces corps.

1° Acétonitrile : $\text{CH}_3\text{C Az}$.

État liquide.	{	Chal. de comb. mol. à press. const..	291 ^{Cal} ,65
		Chal. de form. mol. à press. const..	+ 0 ^{Cal} ,54

2° Propionitrile : $\text{C}^2\text{H}^5.\text{C Az}$.

État liquide.	{	Chal. de comb. mol. à press. const..	446 ^{Cal} ,7
		Chal. de form. mol. à press. const..	+ 8 ^{Cal} ,7

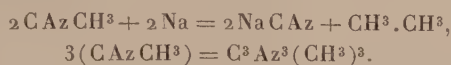
On voit, de suite, que ces deux corps sont des homologues réguliers, puisque la différence de leur chaleur de combustion est + 155^{Cal}.

On retrouvera cette conclusion à propos de leurs polymères, dont je vais exposer l'étude.



J'ai obtenu ce corps en faisant tomber goutte à goutte de l'acétonitrile pur sur du Na coupé en morceaux; l'ap-

pareil préalablement rempli de CO^2 est hermétiquement clos et on y établit une pression de 10^{cm} à 15^{cm} de mercure; la réaction commence d'elle-même et elle s'accompagne d'un abondant dégagement de C^2H^6 ; il se produit en même temps du cyanure de sodium et une partie de l'acétonitrile qui échappe à cette décomposition se polymérise; on a donc les deux réactions simultanées :



Quand le dégagement gazeux a cessé, on élimine par distillation l'acétonitrile non transformé et l'on dissout par l'eau le résidu qui s'est formé. Cette opération est toujours sans danger car le Na a entièrement disparu; l'eau bouillante dissout toute la masse et l'on peut, par refroidissement ou par des évaporations successives, recueillir la cyanométhine formée.

On peut aussi faire la séparation des deux substances dans l'alcool; mais le premier procédé est préférable, car il donne la cyanométhine plus pure.

En employant 60^{gr} de cyanure de méthyle et 10^{gr} de Na, on récupère 14^{gr} de ce cyanure; la masse brute, traitée par l'alcool, laisse un résidu de 19^{gr} de Na Cy; en l'évaporant, on obtient un corps cristallisé pesant 25^{gr} ; c'est la cyanométhine brute, soit un rendement de 50 pour 100.

On purifie ce corps par des cristallisations dans l'alcool ce qui donne de gros cristaux bien formés; si l'on emploie le benzène comme solvant, on obtient le produit sous forme de petites écailles soyeuses. L'échantillon dont je me suis servi avait été purifié par ce procédé et a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	58,43	58,53
H.....	7,40	7,31

Ce corps fond à 180° et se sublime facilement.

L.

J'ai déterminé sa chaleur de combustion dans la bombe calorimétrique; cette détermination a été assez laborieuse, car j'opérais d'abord sur un produit cristallisé dans l'alcool, puis pulvérisé et transformé en pastilles; sous cette forme, il ne se prête pas à la combustion : la pastille éclate à l'endroit où elle est en contact avec la spirale de fer, là où se produit l'inflammation; j'ai fait un grand nombre d'expériences, dont je n'ai pu tirer parti à cause de leur divergence : il y avait toujours des parcelles qui échappaient à la combustion. J'ai enfin réussi en employant la cyanométhine cristallisée dans le benzène et en enflammant la pastille au moyen d'une très petite quantité de coton-poudre interposée entre elle et la spirale. On obtient alors une combustion complète sans qu'il y ait trace d'oxyde de carbone.

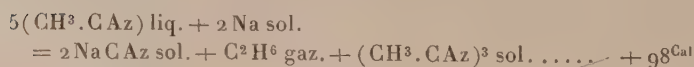
Voici les résultats obtenus dans ces conditions :

Substance.	Chaleur de combustion de 1 ^{gr} .
^{gr} 0,3027	^{Cal} 6871,5
0,1729	6878,8
0,6422	6869,0
Moyenne...	6873,1

d'où il résulte

	Vol. const.	Press. const.
Chaleur de combustion moléculaire.	845 ^{Cal} ,4	845 ^{Cal} ,8
Chaleur de formation moléculaire...	»	30 ^{Cal} ,5

On en déduit la réaction génératrice :



Ceci explique pourquoi la réaction s'amorce d'elle-même à la température ordinaire et devient de plus en plus tumultueuse.



La cyanéthine est le résultat de la polymérisation du cyanate d'éthyle; cette transformation se fait, comme la précédente, avec le secours de Na et en même temps qu'une portion de propionitrile est détruite.

J'ai mis en œuvre 8^{gr} de Na et 64^{gr} de propionitrile dont j'ai régénéré 14^{gr}. Le produit brut a été traité à l'eau bouillante qu'on laisse ensuite refroidir avant de décantier; l'opération, renouvelée jusqu'à ce que l'eau ne contienne plus trace de CAzNa, donne 22^{gr} de produit polymérisé pur qu'on fait cristalliser une dernière fois soit dans l'eau, soit dans l'alcool, soit dans le benzène. Ce corps fond à 189° et se sublime très facilement. Voici les résultats de son analyse élémentaire :

	Trouvé,	Calculé,
C	65,20	65,45
H	9,04	9,09

J'ai éprouvé les mêmes difficultés que dans le cas précédent à réaliser des combustions calorimétriques complètes; j'y étais enfin parvenu en mélangeant ce corps dans un petit sac en coton-poudre avec un poids connu de camphre et en comprimant le tout très fortement. Cette combustion m'avait donné 7937^{cal} par gramme. C'est alors que je m'aperçus que la cyanéthine cristallisée dans le benzène et mise en pastilles se prête beaucoup mieux aux combustions; avec ce nouvel échantillon, j'ai obtenu les résultats suivants très concordants :

Substance.	Chaleur de combustion de 1 ^{gr} .
0,4232	7941,0 ^{cal}
0,1723	7943,7
0,5019	7940,2
Moyenne.....	7941,6

d'où l'on déduit :

	Vol. const.	Press. const.
Chaleur de combustion moléculaire..	1310 ^{cal} ,4	1311 ^{cal} ,7
» formation » ..		+54 ^{cal} ,5

Je tirerai, dans la suite, les conclusions relatives au phénomène de la polymérisation, mais on peut remarquer, dès maintenant, que la cyanéthine et la cyanométhine sont des homologues réguliers comme leurs générateurs, car la différence entre les chaleurs de combustion des corps polymérisés est 465,9, soit $3 \times 155,3$.

DEUXIÈME PARTIE.

PHÉNOMÈNES THERMIQUES ACCOMPAGNANT LA POLYMÉRISATION.

Je me propose, dans cette seconde Partie, de comparer deux à deux les corps étudiés précédemment pour en déduire la mesure du phénomène thermique qui accompagne la polymérisation. Quoique, dans la plupart des cas, trois molécules se condensent en une seule, il ne faut pas s'attendre à voir ce phénomène mesuré par un nombre invariable. Outre la différence qui existe entre les diverses combinaisons étudiées comme, par exemple, le cyanate de Na et le nitrile acétique, il arrive presque toujours que la polymérisation s'accompagne d'un changement de fonction; les nombres qui résultent de mes déterminations mesurent donc la résultante de plusieurs phénomènes : 1° la condensation moléculaire; 2° la variation de la fonction chimique; 3° les changements d'état physique. En vérité, cette dernière cause ne joue pas ici un bien grand rôle, car la plupart des combinaisons étudiées (exception faite pour les sels métalliques des acides cyanique et cyanurique) sont comparables entre elles, puisque presque

toutes sont liquides à l'état de composé cyanique et solides après polymérisation. Les nombres que j'ai donnés se rapportent, en effet, à

Acide cyanique liquide.....	} Polymères solides.
Éthers isocyaniques liquides..	
Nitriles liquides.....	

Le cyanamide seul fait exception, puisqu'il est solide, comme ses polymères.

Mais on trouve des changements fréquents dans la nature chimique des composés cyaniques et des composés cyanuriques correspondants; ainsi, par exemple, le cyanamide a des propriétés acides, tandis que le cyanuramide est une base; les nitriles, neutres au point de vue de la formation des sels, donnent naissance à des corps qui sont basiques. Par contre, l'acide cyanique donne naissance à un corps, acide comme lui, et les sels de ces deux acides manifestent le même parallélisme dans leurs propriétés. Enfin les éthers isocyaniques se transforment en éthers isocyanuriques qui leur sont en tous points comparables. Je diviserai donc cette étude en deux Chapitres: le premier relatif aux corps dont la polymérisation n'altère pas la fonction chimique; le second relatif à ceux où cette altération se manifeste. Je rapporterai, pour rendre la comparaison immédiate, les nombres mesurés au poids moléculaire des combinaisons cyaniques.

CHAPITRE I.

CHLORURES. ÉTHERS. ACIDES. SELS.

Chlorure cyanique et chlorure cyanurique.

Les résultats relatifs à ces corps sont :

	Chaleur de formation.
Chlorure cyanique liquide.....	^{Cal} —26,9
$\frac{1}{3}$ Chlorure cyanurique solide...	+ 1,73
Différence	+ 28,63

Ce nombre $+28^{\text{Cal}},63$ représente donc la chaleur de polymérisation d'une molécule de chlorure cyanique; quoiqu'il soit assez élevé, le composé cyanique ne se polymérise pas quand il est absolument pur, ainsi que je l'ai montré. Mais il suffit d'une cause déterminante pour provoquer le phénomène qui va dès lors se poursuivant, par suite de l'exothermicité de la réaction; c'est le principe de la préparation du Cy^3Cl^3 dans laquelle CyCl d'abord formé disparaît au bout de quelques jours.

Éthers isocyaniques et éthers isocyanuriques.

J'ai étudié parallèlement les éthers méthyliques et éthyliques, et j'ai trouvé :

	Cal
α. $\frac{1}{3}$ Éther méthylisocyanique liquide.....	+22,8
» triméthylisocyanurique solide..	+57,5
Différence.....	34,7
β. $\frac{1}{3}$ Éther éthylisocyanique liquide.....	+31,0
» triéthylisocyanurique solide...	+65,9
Différence.....	34,9

Ces deux différences sont identiques; les deux séries de composés se comportent de même, et le nombre moyen $+34^{\text{Cal}},8$ représente la chaleur de polymérisation de ces composés, et sans doute aussi de leurs homologues passant de l'état liquide à l'état solide. Ce nombre est assez considérable; c'est la moitié de la chaleur de formation d'une molécule d'eau; ceci est bien en rapport avec l'instabilité du composé méthylique liquide qu'il est presque impossible de conserver pendant plus de quelques jours. L'éther éthylique, au contraire, se comporte à peu près comme le chlorure; sous l'influence d'une cause déterminante, il se polymérise. Cependant il n'a pas, même à l'état de pureté, la stabilité du chlorure; j'ai bien pu conserver, pendant environ un an, de l'éther éthylisocyanique; mais, au bout de ce temps, le corps solide y est apparu, sans causes

visibles, et il a fini par absorber presque complètement le liquide.

Acide cyanique et acide cyanurique.

On peut ici comparer ces corps sous deux états différents : à l'état libre ou à l'état dissous. Dans le premier cas, on a :

Acide cyanique liquide.....	+ 25 ^{Cal}
$\frac{1}{3}$ Acide cyanurique solide.....	+ 55,5
Différence.....	30,5

Cette différence est assez considérable, quoique moindre que celle que présentent entre eux les éthers; elle s'accorde au mieux avec l'instabilité bien connue de l'acide cyanique, qu'on ne peut pas conserver au-dessus de 0°. Il est à remarquer que la polymérisation de l'acide cyanique et celle de ses deux éthers sont mesurées par un nombre sensiblement constant; et que, cependant, ces trois corps ont une stabilité bien différente : nulle chez l'acide cyanique, très faible chez l'éther méthylrique, assez considérable chez l'éther éthylique; elle va donc en croissant au fur et à mesure que le radical fixé sur l'acide augmente de poids, comme si les corps à chaînes complexes éprouvaient une plus grande difficulté à réaliser les changements de liaisons moléculaires qui accompagnent certainement la polymérisation. C'est là un fait assez général, mais il n'en est que plus curieux de remarquer, au moins pour le cas qui nous occupe, la constance du phénomène thermique résultant de la condensation.

Dans le cas où les corps comparés sont dissous, on a :

Acide cyanique dissous.....	+ 37 ^{Cal}
$\frac{1}{3}$ Acide cyanurique dissous.....	+ 54,4
Différence.....	17,4

La chaleur de polymérisation est ici assez faible, et le phénomène n'a que peu de tendances à se produire. D'ailleurs, il paraît difficile à étudier en raison de la décomposition que subissent les solutions aqueuses d'acide cyanique.

Sels métalliques des acides cyanique et cyanurique.

Ces corps existent, pour la plupart à l'état solide et à l'état dissous. Je ferai d'abord la comparaison à l'état solide.

	Cal
Cyanate de Na solide.....	+ 102,6
$\frac{1}{3}$ Cyanurate trisodique solide.....	+ 101,6
Différence.....	— 1,0
Cyanate d'Ag solide.....	+ 22,9
$\frac{1}{3}$ Cyanurate triargentique solide.....	+ 28,2
Différence.....	— 5,3

Dans le premier cas, le phénomène est une absorption de chaleur, et dans le second un faible dégagement; dans aucun cas la polymérisation directe n'a lieu; on n'a jamais pu passer d'un cyanate au cyanurate correspondant d'une façon directe, et ceci s'accorde très bien avec le phénomène thermique, qu'on peut regarder comme étant pratiquement nul ou très faible.

A l'état dissous, on a :

	Cal
Cyanate de K dissous.....	+ 97,1
$\frac{1}{3}$ Cyanurate tripotassique dissous...	+ 106,8
Différence.....	+ 9,7
Cyanate de Na dissous.....	+ 97,8
$\frac{1}{3}$ Cyanurate trisodique dissous.....	+ 102,1
Différence.....	+ 4,3
Cyanate d'ammonium dissous.....	+ 68,9
$\frac{1}{3}$ Cyanurate triamm. dissous.....	+ 77,9
Différence.....	9,0

Les sels de sodium diffèrent de ceux de potassium et d'ammonium, qui sont caractérisés par le même nombre, 9^{Cal} environ, tandis que le phénomène de la polymérisation du cyanate de sodium est sensiblement moins exothermique.

Dans tous les cas, aussi bien à l'état solide qu'à l'état dissous, le phénomène thermique relatif à la polymérisation est toujours faible, parfois nul, sinon négatif; il n'atteint jamais 10^{Cal} et reste notablement inférieur au phénomène correspondant chez les corps où la polymérisation directe a été observée.

CHAPITRE II.

CAS OÙ LA POLYMÉRISATION MODIFIE LA FONCTION CHIMIQUE.

Amides. Nitriles.

Parmi les corps que j'ai étudiés, le cyanamide et les nitriles sont dans ce cas. Si l'on compare le cyanamide à ses deux polymères, le dicyandiamide et le cyanuramide, on trouve :

	État	
	solide.	dissous.
	Cal	Cal
Cyanamide	— 8,2	— 11,8
$\frac{1}{2}$ Dicyandiamide . . .	— 1,1	— 3,97
$\frac{4}{3}$ Cyanuramide	+ 7,3	+ 5,63

1° *État solide.* — La polymérisation d'une molécule de cyanamide dégage donc $+7^{\text{Cal}},1$ quand elle donne du dicyandiamide, et $+15^{\text{Cal}},5$ quand elle engendre de la mélamine. Le dicyandiamide se trouve donc au milieu de l'intervalle thermique qui sépare les deux termes initial et final. On voit également que le cyanamide doit tendre plutôt vers le terme extrême que vers le terme intermédiaire, et les prévisions thermiques sont d'accord avec les

faits observés, car le cyanamide, chauffé à l'état solide, donne de la mélamine.

2° *État dissous.* — A l'état dissous, les nombres observés se classent à peu près de la même façon; une molécule de cyanamide dissous dégage, en donnant du dicyandiamide dissous, + 7^{Cal},83, et, si elle se transforme en mélamine dissoute, + 17^{Cal},43. Ici encore le dicyandiamide tient à peu près le milieu entre les deux autres corps, et n'aurait par conséquent que peu de chances de se former par condensation directe. Cependant, le cyanamide dissous se polymérise en dicyandiamide, surtout en présence d'ammoniaque; mais le rôle de ce dernier corps n'est pas bien établi.

Quoi qu'il en soit, on voit par ce premier exemple que, la polymérisation directe étant cependant possible et observée, le phénomène thermique est moindre que dans le cas des cyanates métalliques, où la polymérisation n'a jamais lieu.

On est donc conduit à cette conclusion, dans les cas où la polymérisation s'accompagne d'une variation de la fonction chimique; elle est directement possible, même quand elle ne correspond qu'à un faible dégagement de chaleur.

Les nitriles sont également des corps qui se polymérisent en modifiant leur caractère chimique. Voici les résultats observés :

Acétonitrile liquide.....	+ 0,45 ^{Cal}
$\frac{1}{3}$ Cyanométhine solide.....	+ 10,2
Différence.....	9,75
Propionitrile liquide.....	+ 8,7
$\frac{1}{3}$ Cyanéthine solide.....	+ 18,2
Différence.....	+ 9,5

Dans les deux cas, le phénomène se traduit par le même dégagement de chaleur; il est assez difficile ici de se prononcer sur la tendance à la polymérisation, puisque toutes les fois qu'on la produit, on détruit en même temps une

partie du nitrile par une réaction exothermique qui vient tout au moins masquer, sinon aider, celle qui nous occupe. La chaleur de polymérisation des composés que je viens d'envisager est très voisine de celle du cyanamide en dicyandiamide ($7^{\text{Cal}}, 1$) et du dicyandiamide en cyanuramide ($8^{\text{Cal}}, 4$).

Étant donnée l'extrême différence qui existe entre les corps des deux séries, on est peut-être autorisé à considérer la moyenne de ces nombres, $8^{\text{Cal}}, 4$, comme mesurant approximativement le phénomène de chaque étape de la polymérisation dans les cas où celle-ci s'accompagne d'une modification de la fonction chimique.

On peut donc résumer ainsi qu'il suit la seconde Partie de ce Travail :

1° Dans tous les cas de polymérisation directe ou non, il y a dégagement de chaleur ; à part un seul cas (cyanate de Na), où le phénomène semble se traduire par une absorption de chaleur en tous cas très faible et peut-être douteuse, le passage de l'état cyanique à l'état cyanurique s'accompagne d'un dégagement de chaleur ; si l'on veut bien remarquer que, dans tous les cas, la polymérisation conduit à des produits plus stables que les produits générateurs, on trouve là une importante confirmation du principe du travail maximum.

2° Si l'on veut maintenant pénétrer dans le détail des nombres et les résumer, on constate que :

(α) Parmi tous les corps qui ne changent pas de fonction chimique, ceux qui sont susceptibles de se polymériser spontanément dégagent, de ce fait, au moins 30^{Cal} .

(β) Parmi les mêmes corps, quand la polymérisation dégagerait seulement 10^{Cal} ou moins, elle n'a jamais été observée.

(γ) Parmi les corps qui, au contraire, changent de fonction chimique, la polymérisation a lieu même quand le phénomène thermique correspondant ne s'élève qu'à 8^{Cal} ou 9^{Cal} ; et dans ce cas le phénomène à peu près constant

est mesuré par le nombre $+8^{\text{Cal}}$ à 9^{Cal} environ, relatif à chacune des étapes observées.

RÉSUMÉ.

J'indique, en terminant, les principaux résultats auxquels m'a conduit cette étude :

1° J'ai déterminé les constantes thermiques de quelques composés cyaniques et d'un plus grand nombre de composés cyanuriques, dont quelques-uns sont nouveaux, ainsi que celles de quelques combinaisons intermédiaires entre ces deux séries.

2° J'ai déterminé par la méthode cryoscopique le poids moléculaire de quelques combinaisons cyanogénées et montré que les résultats coïncident avec ceux d'autres méthodes appliquées antérieurement.

3° J'ai vérifié, par la mesure des constantes thermiques, l'identité absolue entre divers échantillons de mêmes corps préparés par des voies tout à fait différentes, alors qu'on pouvait espérer révéler entre eux quelques différences (acide cyanurique de l'urée ou du Cy^3Cl^3 ; mélamine du cyanamide ou du mélam).

4° J'ai modifié le mode de préparation de l'acide cyanurique, et augmenté sensiblement le rendement.

5° J'ai fait ressortir les analogies que présente cet acide avec l'acide orthophosphorique vis-à-vis des alcalis, et montré que ces deux acides tribasiques mixtes (c'est-à-dire à basicités progressivement décroissantes) se comportaient de la même façon quand on les traitait par deux alcalis différents, dont l'un est l'ammoniaque.

6° J'ai montré que l'acide cyanurique, comme l'acide cyanique, est décomposable en acide carbonique et ammoniaque, en empruntant les éléments de l'eau.

7° J'ai été amené, par des déductions dont la variété donne du poids à mon argumentation, à conclure qu'il n'y a qu'un seul acide cyanique et un seul acide cyanurique, comme il n'y a aussi qu'un seul acide cyanhydrique, malgré

l'existence reconnue de deux séries de corps isomères dérivés de ces différents acides.

8° J'ai montré que les différents modules de substitution déduits de l'étude des différentes fonctions de la Chimie organique étaient souvent valables dans la série cyanique. Et ceci m'a conduit, entre autres, à confirmer pour le cyanamide la formule de constitution admise maintenant $\text{CAz}(\text{AzH}^2)$, tandis qu'autrefois on considérait ce corps comme $\text{C}(\text{AzH})^2$.

9° J'ai constaté que le seul cyanurate monoammoniacal à peu près stable, le monosel hydraté est dissociable, et que la tension de dissociation du sel anhydre est considérable à la température ordinaire.

10° J'ai pu établir quelques règles présentant un certain caractère de généralité relativement à la polymérisation que je me proposais d'étudier, et pour lesquelles je renvoie le lecteur à la fin de la seconde Partie de ce Travail.

11° Je réunis ici en deux Tableaux : 1° les données thermiques établies au cours de ce Travail; 2° les résultats qu'on en déduit relativement à la polymérisation.

I. — *Chaleurs de formation à partir des éléments et chaleurs de combustion.*

	État dissous.	État solide.	
		Chaleur de combustion.	Chaleur de formation.
Chlorure cyanique liq. CAz Cl (Berthelot).....	Cal »	Cal + 126,1	Cal — 26,9
Chlorure cyanurique solide $\text{C}^3\text{Az}^3\text{Cl}^3$	»	+ 292,4	+ 5,2
Acide cyanique.....	+ 37 (Berthelot).	»	+ 25,1
Cyanate de Na.....	97,8	»	102,6
Cyanate d'argent.....	»	»	22,9
Cyanate de baryum.....	$x + 83,1$	»	$x + 98,0$
Éther méthylisocyanique liq.	»	269,3	22,8
Éther éthylisocyanique liq..	»	424,4	31

	État dissous.	État solide.	
		Chaleur de combustion.	Chaleur de formation.
		Cal	Cal
Acide cyanurique anhydre..	163,2	220	166,4
» » hydraté..	»	»	307,9
Cyanurate monosodique anh.	213,5	»	218,3
Cyanurate monosodique hyd.	213,5	»	222,4
Cyanurate disodique anhydre	261	»	262,8
Cyanurate trisodique.....	306,3	»	304,8
Cyanurate monopotass. anh.	218,1	»	226,7
Cyanurate monopotass. hyd.	»	»	»
Cyanurate dipotassique.....	270,4	»	276,6
Cyanurate monoammon hyd.	»	294	264,9
Cyanurate monoargentique..	»	»	144,1
Cyanurate diargentique.....	»	»	119,2
Cyanurate triargentique....	»	»	84,8
Cyanurate monobaryt. hydr.	»	»	$x + 451,2$
Cyanurate dibarytique hydr.	»	»	$2x + 479,2$
Cyamélide (par gramme)....	»	1,63	1,362
Cyanamide solide.....	— 11,8	171,5	— 8,2
Argent cyanamide.....	»	»	— 52
Dicyandiamide.....	— 7,95	328,8	— 2,2
Cyanuramide (mélatamine)...	+ 16,9	468	+ 21,9
Cyanométhine.....	»	845,8	30,5
Cyanéthine.....	»	1311,7	54,5

II. — Chaleur de neutralisation de l'acide cyanurique.

	Soude.	Potasse.	Ammo- niaque.
	Cal	Cal	Cal
Première molécule.....	6,74	6,84	4,88
Deuxième molécule.....	4,12	4,2	1,65
Troisième molécule.....	1,74	2,1	1,0
Totaux.....	12,6	13,13	7,53

III. — Chaleur de neutralisation du cyanamide dissous.

1° Par la potasse.....	+ 3 ^{Cal} ,8
2° Par la soude.....	+ 3 ^{Cal} ,6
3° Par l'ammoniaque.....	+ 1 ^{Cal} ,4

IV. — Chaleur de neutralisation de la mélamine.

1° Par HCl.	+ 6 ^{Cal} ,78
2° Par SO ⁴ H ²	+ 13 ^{Cal} ,22 = 2 × 6 ^{Cal} ,6

V. — Polymérisation des composés cyaniques en composés cyanuriques (rapportée à une molécule de comp. cyanique).

1° La fonction chimique est invariable.

	État dissous.	État actuel.
	Cal	Cal
Chlorure.	»	+ 28,63
Ether méthylique.	»	+ 34,7
Ether éthylique.	»	+ 34,9
Acide.	+ 17,4	+ 30,5
Sel de Na.	+ 4,3	+ 1
Sel d'argent.	»	+ 5,3
Sel de K.	+ 9,7	»
Sel d'ammonium.	+ 9,0	»

2° Modification de la fonction chimique.

	Se transforme en dicyandiamide.		Se transforme en mélamine.	
	État solide.	État dissous.	État solide.	État dissous.
	Cal	Cal	Cal	Cal
Amide.	+ 7,1	7,83	15,5 = 2 × 7,7	17,43 = 2 × 8,7
Nitrile en CH ³	} liquides se transformant en polymères solides		} 9 ^{Cal} ,75	
Nitrile en C ² H ⁵				
				9 ^{Cal} ,5

Vu et approuvé :

Paris, le 6 mai 1898.

 LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 6 mai 1898.

 LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.


SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Spectres d'absorption. — Étude d'un groupe de substances colorantes.

Vu et approuvé :

Paris, le 6 mai 1898.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 6 mai 1898.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
25881 Quai des Grands-Augustins, 55.
